Zur Kenntnis des Triphenylmethyls

und

Über einige Derivate des Triphenylcarbinols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt im Juli 1911

von

Leopold Mair

aus München.

MÜNCHEN 1911.

Druck von Franz Stein, Gabelsbergerstrasse Nr. 59.

Zur Kenntnis des Triphenylmethyls
und
Über einige Derivate des Triphenylcarbinols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt im Juli 1911

von

Leopold Mair

aus München.

ACAD. MONACENSIS BIBL.

MÜNCHEN 1911.

Druck von Franz Stein, Gabelsbergerstrasse Nr. 59.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Privatdozent Dr. Wilhelm Schlenk, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung in freundlichster Weise mit Rat und Tat unterstützte, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

I. Teil:

Zur Kenntnis des Triphenylmethyls.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548308_0026

Einleitung.

In chemischer Beziehung ist das wichtigste Charakteristikum der Triarylmethyle ihre erstaunliche Anlagerungsfähigkeit, die sie befähigt, auf die verschiedenste Weise in gesättigte Verbindungen überzugehen.

Diese Anlagerungsfähigkeit ist schon zum Gegenstand vieler Untersuchungen gemacht worden; bei all diesen Versuchen wurden Verbindungen auf das Triphenylmethyl zur Einwirkung gebracht, die an sich, wenigstens ihrem Strukturschema nach, gesättigt sind.

Es schien nun von Interesse, das Verhalten des dreiwertigen Kohlenstoffatoms gegenüber ungesättigten Verbindungen, nämlich freien Radikalen, zu untersuchen. In der organischen Chemie sind bis jetzt die Triarylmethyle die einzigen im engeren Sinn ungesättigten Verbindungen, die einzigen freien Radikale, die man kennt. Dagegen sind unter den anorganischen Substanzen einige, im freien Zustand existenzfähige Radikale seit langer Zeit bekannt, nämlich das Stickoxyd (NO) und Stickdioxyd (NO_2).

Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben das Verhalten dieser anorganischen Radikale gegen das Radikal Triphenylmethyl zum Gegenstand.

Triphenylnitrosomethan.

Trotzdem viele Verbindungen mit Äthylendoppelbindung ein ausgezeichnetes Additionsvermögen besitzen, ist bis jetzt noch kein Fall bekannt, in welchem eine solche ungesättigte Verbindung Stickoxyd anzulagern vermag, unter Bildung einer Nitrosoverbindung. Triphenylmethyl zeigt sich in dieser Beziehung in seiner Anlagerungsfähigkeit den als „ungesättigt" im gewöhnlichen Sinn bezeichneten Kohlenstoffverbindungen überlegen; es zeigt grosse Affinität zum Radikal Stickoxyd, wie es aus der Beschreibung der folgenden Versuche hervorgeht.

a) Direkte Anlagerung von Stickoxyd an Triphenylmethyl.

Wenn man auf die gelbe Lösung von Triphenylmethyl in Benzol oder Äther unter Ausschluss von Luft reines Stickoxydgas einwirken lässt, so findet eine lebhafte Absorption dieses Gases statt und es entsteht eine blaugrüne Lösung, die ohne Zweifel Triphenylnitrosomethan enthält. Dieses Triphenylnitrosomethan ist durch eine ausserordentliche Unbeständigkeit charakterisiert: schon nach kurzem Stehen verliert die blaugrüne Lösung ihre Farbe und es gelingt auf keinem Weg, das Triphenylnitrosomethan selbst in festem Zustand zu isolieren.

Meine Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

In einem Kolben nach Schmidlin[1]) befand sich bei jedem Versuch eine Lösung von etwa 2 g Triphenylmethyl in Äther oder in Benzol. In diese Lösung leitete ich von oben Stickoxydgas ein, während durch den seitlichen Ansatz des Kolbens zur Verdrängung der Luft ein ständiger Strom von luftfreiem Kohlendioxyd zugeführt wurde.

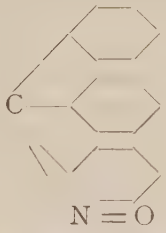
Das Stickoxydgas wurde in einem Kipp'schen Apparat durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (D = 1,2) auf

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 41, 423.

Kupferdrahtnetz entwickelt. In einem vorgelegten Kolben, der mit kalt gesättigter Ferrosulfatlösung beschickt war, wurde das Gas zur Befreiung von höheren Stickoxyden aufgelöst. Durch Erwärmen dieses Kolbens konnte dann je nach Bedarf eine beliebige Menge von reinem Stickoxydgas ausgetrieben werden. Bevor dieses Gas in das Triphenylmethyl eingeleitet wurde, liess ich es der Reihe nach Vorlagen mit konz. Schwefelsäure, Chlorkalzium, Ätzkali und Phosphorpentoxyd passieren. Selbstverständlich waren alle diese Gefässe vor ihrer Anwendung mittelst Durchleiten von reinem Stickoxyd vollkommen luftfrei gemacht.

Das Gas wird von der orange-gelben Lösung sichtlich begierig aufgenommen, die ursprüngliche Farbe der Flüssigkeit verschwindet bald und macht einer blaugrünen Platz; aber auch diese ist nicht von Bestand; denn nach einigem Stehen der Lösung (etwa 1 Stunde) verschwindet die Grünfärbung wieder. Diese Entfärbung geht rascher vor sich, wenn die Flüssigkeit durch eine Kältemischung von aussen abgekühlt wird. Lässt man nach der Entfärbung neuerdings Stickoxyd zutreten, so ist keine weitere Einwirkung zu beobachten.

Die vorübergehende blaugrüne Färbung rührt zweifellos von der Bildung des erwarteten Triphenylnitrosomethans



her. Das Verschwinden der Färbung kann auf zweierlei Ursachen beruhen. Es ist nämlich entweder möglich, dass eine tiefgreifende Veränderung der Substanz vor sich geht; oder aber es kann die gefärbte Nitrosoverbindung sich in eine farblose Bisnitrosylverbindung verwandeln, wie das ja bei vielen aliphatischen Nitrosoverbindungen zu beobachten ist. Vermutlich tritt die letztgenannte Umwandlung ein, weil, wie oben erwähnt, die Abkühlung der Lösung die Entfärbung sehr beschleunigt, während bei einer komplizierten Verwandlung wohl das Umgekehrte der Fall sein müsste.

Die Isolierung des Triphenylnitrosomethans bezw. der Bisnitrosylverbindung ist nicht gelungen, da sich die Verbindung

als ausserordentlich löslich in allen angewandten Solventien und ausserdem als ungemein zersetzlich erwies. Dampft man z. B. die ätherische Lösung durch Eintauchen des Gefässes in warmes Wasser ein, so zersetzt sich die Verbindung rasch, indem die Lösung Stickoxyd entwickelt und sich Triphenylmethyl zurückbildet. Die Lösung nimmt dementsprechend beim Erwärmen wieder die Gelbfärbung einer gewöhnlichen Triphenylmethyllösung an und wird dann beim Schütteln mit Luft in der bekannten Weise entfärbt unter Ausscheidung von Triphenylmethylsuperoxyd. Dass das entwickelte, farblose Gas wirklich Stickoxyd ist, ergibt sich daraus, dass es von Eisenvitriollösung mit der charakteristischen schwarz-braunen Farbe gelöst wird.

Um die Zersetzung beim Eindampfen der Lösung hintanzuhalten, versuchte ich unter anderem auch den Zersetzungsdruck der Verbindung durch die Gegenwart von viel Stickoxyd zu kompensieren, indem ich die ätherische Lösung in einer reinen Stickoxyd-Atmosphäre einengte. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand schien festes Triphenylnitrosomethan zu sein oder wenigstens zu enthalten. Er zersetzte sich aber schon beim Herausnehmen aus dem Kolben sofort unter einer nicht zu hemmenden Stickoxydentwicklung. Zum selben Resultat führte der Versuch, das Lösungsmittel im Vacuum in einer Kohlensäureatmosphäre abzudunsten.

Die Zersetzung beim Erwärmen der Lösung verläuft übrigens nicht ausschliesslich so, dass nach dem Schema

$$(C_6H_5)_3C\text{-}NO = (C_6H_5)_3C + NO$$

Triphenylmethyl und Stickoxyd zurückgebildet werden.

Es wurden wiederholt die Mengen des aus einer benzolischen Triphenylnitrosomethanlösung von annähernd bekanntem Gehalt beim Erwärmen entwickelten Stickoxydgases quantitativ bestimmt und stets weniger gefunden, als einer vollkommenen Spaltung im Sinne obiger Gleichung entspricht. Mehrere solche Versuche gaben annähernd übereinstimmende Werte. Die Stickoxydmenge wurde durch Absorption mittelst Ferrosulfatlösung gemessen.

Versuch: 1,2266 g reines Triphenylchlormethan wurden in einem ca. 150 ccm fassenden Kölbchen nach Schmidlin mit 5 g Kupferpulver in 50 ccm Benzol unter Rückfluss gekocht (natürlich unter Kohlensäure). Nach einer halben Stunde war die Überführung in das Methyl so gut wie vollkommen vor sich gegangen. Ich liess auf gewöhnliche Temperatur abkühlen, nahm

den Kühler ab und vertauschte ihn, ohne dass vom Kupfer abfiltriert wurde, mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der Zu- und Ableitungsrohr trug; jetzt schickte ich in die klar abgesetzte Flüssigkeit einen mässigen Gasstrom von Stickoxyd, bis sie nach etwa 10 Minuten die blaugrüne Farbe annahm. Die Stickoxydzufuhr wurde nun abgestellt, Kohlensäure eingeleitet und von aussen durch eine kräftige Kältemischung das Benzol zum Erstarren gebracht. Bevor dies eintrat, entwich noch eine Menge des gelösten Stickoxydgases. Das Gasableitungsrohr wurde nun mit dem Azotometer verbunden unter Zwischenschaltung eines Metallkühlers, der die mitgerissenen Benzoldämpfe zurückzuhalten hatte. Ich steigerte nun die Temperatur bis zum Sieden des Benzols und drückte mit reiner Kohlensäure alles Gas in das mit Kalilauge beschickte Messrohr.

Die aufgesammelte Gasmenge erlitt durch Behandlung mit Ferrosulfatlösung eine Kontraktion von:

14,9 ccm NO (20^0, 720 mm); diese wiegen: 0,01765 g. Unter der Voraussetzung, dass die Bildung von Triphenylnitrosomethan quantitativ vor sich gegangen und der Zerfall glatt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3C\text{-}NO = (C_6H_5)_3C + NO$$

erfolgt wäre, hätten 0,1320 g NO entstehen müssen. Aus dem Vergleich der Zahlen ergibt sich, dass nur 13,33 % der Theorie entwickelt wurden.

Bei einem ausgeführten Parallelversuch war das Resultat fast identisch, indem nur 13,23 % NO der theoretisch berechneten Menge erhalten wurde.

Die auf solche Weise erhaltenen Resultate verschoben sich etwas, als ich mit stark verdünnten Lösungen von Triphenylmethyl arbeitete. Aus dem Einwirkungsprodukt von Stickoxyd auf das aus 1,1 g Triphenylchlormethan in 200 ccm Benzol erhaltene Triphenylmethyl wurden nämlich in ganz analoger Weise 23,4 ccm Stickoxyd-Gas zurückgewonnen, was einem Betrag von 23,27 % der theoretisch zu erwartenden Menge entspricht.

Bei allen diesen quantitativen Versuchen wurde die Triphenylmethyllösung vom Kupferschlamm nicht abfiltriert, weil letzterer erfahrungsgemäss eine nicht unbeträchtliche Menge Triphenylmethyl beim Filtrieren zurückhält und weil der ganze Verlauf der Reaktion zeigt, dass das Kupfer ohne störenden

Einfluss auf die Reaktion zwischen Stickoxyd und Triphenylmethyl ist.

Auf Grund der eben beschriebenen Beobachtungen muss man wohl annehmen, dass sich in der blaugrünen Lösung von Triphenylnitrosomethan ein komplizierter Gleichgewichtszustand zwischen Hexaphenyläthan, Triphenylmethyl und Nitrosotriphenylmethan einstellt.

Was die beim Eindunsten der Triphenylnitrosomethan-Lösungen erhaltenen Zersetzungsprodukte anlangt, bestanden dieselben der Hauptmenge nach aus Triphenylmethyl und Triphenylcarbinol; ausserdem konnte aber jedesmal die Anwesenheit farbloser stickstoffhaltiger Produkte konstatiert werden. Trotzdem ich meine Versuche sehr oft wiederholte, gelang es mir nicht, genügend von diesen Substanzen zu isolieren, um ihre Natur aufzuklären. Als einziges Produkt von mutmasslicher Reinheit isolierte ich mehrere Male einen Körper, der sich beim Umkrystallisieren aus Ligroin in schief abgeschnittenen Prismen vom Schmelzpunkt 154—155° ausschied.

Um grössere Mengen davon zu erhalten, wurde die benzolische Triphenylmethyllösung (aus 40 g Triphenylchlormethan und 70 g Kupferpulver bereitet) zum Sieden erhitzt und Stickoxyd gleichzeitig eingeleitet. Nach ca. $^1/_2$ stündiger Behandlung hatte sich die Farbe der Lösung aufgehellt, sodass ich nun im Kohlendioxydstrom zu einem gelben Sirup eindunsten konnte. Auf Zugabe von Gasolin verwandelte er sich in ein gelbliches Krystallpulver (4 g Rohprodukt), das abfiltriert und mit wenig Äther nachgewaschen wurde. Aus Ligroin oder aus viel Alkohol kann es umkrystallisiert werden.

Analyse: I. 0,1132 g Substanz: 0,3652 g CO_2, 0,0616 g H_2O — 0,2050 g Substanz: 6,15 ccm N (18°, 724 mm) — II. 0,1568 g Substanz: 0,5051 g CO_2, 0,0844 g H_2O — 0,1492 g Substanz: 4,4 ccm (15°, 716 mm); Gefrierpunktdepression: 0,189°, 10,9 g Benzol, 0,1525 g Substanz.

gefunden:	I. C 87,98	H 6,08	N 3,34	Molekularg. 389	
	II. „ 87,85	„ 6,02	„ 3,28		
ber.:	$C_{33}H_{25}NO$: C 87,80	H 5,55	N 3,10	M :	451
	$C_{32}H_{25}NO$: „ 87,47	„ 5,73	„ 3,19	„ :	439

Das Produkt war in Alkohol ziemlich schwer, in Äther und Ligroin löslich, in Benzol oder Chloroform leicht löslich. Eine

sehr reine Fraktion erhielt ich durch Fällen der benzolischen Lösung mit Alkohol. Trocknen bei 80° ergab keinen Gewichtsverlust. Konz. Schwefelsäure gab eine rotgelbe Färbung, die im Vergleich zu der gelben Färbung, welche Triphenylcarbinol gab, viel rotstichiger war. Beim längeren Erwärmen der Substanz in Eisessig entweicht sämtlicher Stickstoff in Form nitroser Gase; die beim Erkalten in dicken Kristallen anschiessende Substanz hat den Schmelzpunkt trotzdem nicht wesentlich verändert: 153—154°.

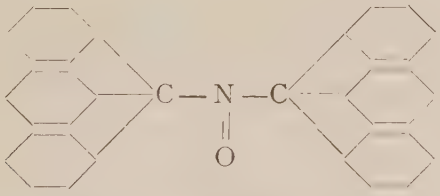
Analyse: 0,1275 g Substanz: 0,3982 g CO_2 und 0,0707 g H_2O

gefunden: C 85,18 H 6,20.

An dem oben beschriebenen Körper, der etwa zwei Triphenylmethylreste auf ein Atom Stickstoff enthält, machte ich noch folgende Beobachtungen:

Konzentrierte Salzsäure spaltet aus ihm Hydroxylamin ab; denn die ziemlich weit eingedunstete wässerige Lösung vermag Quecksilbersalz und Fehling'sche Lösung zu reduzieren. Andererseits wirkt die Verbindung gegenüber Jodwasserstoff oxydierend, indem sich beim Schütteln der Substanz mit angesäuertem Jodkali eine deutliche Jodausscheidung bemerkbar macht. Kochendes alkoholisches Kali ist auf die Verbindung ohne Einfluss.

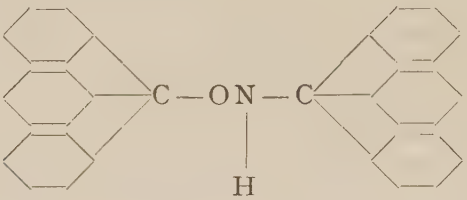
Es schien mir nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung die Konstitution



mit vierwertigem Stickstoff besitzt. Theoretische Erwägungen über die Valenzverteilung lassen auch die Existenz durchaus nicht als vollkommen unmöglich erscheinen; die dritte Valenz des Stickstoffs wäre hier gewissermassen aufgeteilt in zwei abnorm kleine, die der anormalen kleinen vierten Valenz des Triphenylmethylrestes entspräche.

Auf Grund dieser Überlegung stellte ich Versuche an das Bistriphenylmethylhydroxylamin zu oxydieren um so eventuell zu einer mit meinem Körper identischen Verbindung zu gelangen.

Bistriphenylmethylhydroxylamin stellte ich nach Baeyer und Mothwurf Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 3017 dar. Meine Versuche führten leider nicht zu dem gesuchten Oxydationsprodukt, sondern es ergab sich, dass die Verbindung gegen Oxydationsmittel recht beständig ist, sodass ihr vielleicht nicht die angenommene Struktur eines β, β'-Hydroxylaminderivates sondern die eines α, β-Derivates



zukommt.

a) Oxydationsversuch mit Silberoxyd.[1])

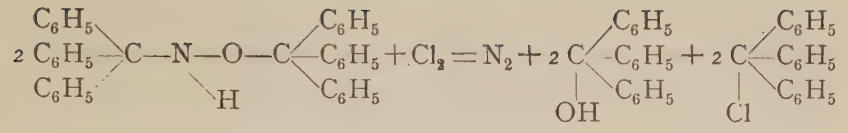
1 g Hydroxylaminverbindung wurden in 30 ccm Benzol, dem ich etwas Äther zugefügt hatte, gelöst, 5 g ätherfeuchtes Silberoxyd und 4 g geglühtes Natriumsulfat zugegeben und das Ganze 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das klare, farblose Filtrat gab beim Eindunsten das unveränderte Ausgangsmaterial zurück; einmal aus Benzol mit Alkohol gefällt, lag sein Schmelzpunkt bei 185°.

b) Oxydation mit Chlor.

In 20 ccm gut gekühltes Chloroform, welches 1 g Bistriphenylmethylhydroxylamin enthielt, leitete ich Chlor fast bis zur Sättigung ein. Die intensiv gelb gewordene Lösung liess ich dann einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und dampfte hierauf ein. Der weisse kristallisierte Rückstand erwies sich als ein Gemisch von Triphenylchlormethan und Triphenylcarbinol; unter dem Mikroskop waren nämlich die charakteristischen sechsseitigen Blättchen des letzteren zu erkennen. Durch Aufkochen mit Acetylchlorid führte ich alles in Triphenylchlormethan vom richtigen Smp. 108° über. Die Oxydation war meines Erachtens in diesem Fall folgendermassen verlaufen:

---

[1]) Willstätter, Ber. d. D. Chem. Ges. 37, 4605.



Verhalten des Triphenylnitrosomethans gegen Phenylhydrazin.

Die naheliegende Annahme, dass in der blaugrünen Lösung, wie sie beim Behandeln von Triphenylmethyl mit Stickoxyd entsteht, eine echte Nitrosoverbindung vorhanden ist, wird durch das Verhalten dieser Lösung gegen Phenylhydrazin als richtig erwiesen. Phenylhydrazin reagiert nämlich mit der blaugrünen Lösung unter Entwicklung von Stickstoff.

Die quantitative Seite dieser Reaktion zu verfolgen gelang nur zum Teil, besonders deshalb, weil auch das in anderer Weise als durch einfache Anlagerung gebundene Stickoxyd mitzureagieren scheint. Durch einen blinden Versuch wurde ermittelt, wieviel Stickoxyd von einer an sich unbekannten Menge Triphenylmethyl locker gebunden werden kann; wenn man nur immer unter gleichen Umständen arbeitete, konnte man die Menge Stickoxydgas in dem einen Falle mit der bei Phenylhydrazinzusatz im anderen Falle entwickelten Menge Stickstoff vergleichen.

Versuch I (ohne Phenylhydrazin): eine aus 1,498 g Triphenylchlormethan bereitete Triphenylmethyllösung vermochte 9,5 ccm NO (21°, 706 mm) wieder abzugeben. Diese enthalten an Stickstoff, dem Gewichte nach:

0,005182 g N

Versuch II (mit Phenylhydrazin): eine benzolische Lösung, die unter ganz gleichen Verhältnissen aus Triphenylchlormethan hergestellt und mit Stickoxyd behandelt worden war, wie oben, habe ich mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt, langsam auf 40° angewärmt, und das entweichende Gas im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Das aufgesammelte Gas blieb längere Zeit über verdünnter Schwefelsäure stehen, welche Phenylhydrazindämpfe absorbieren sollte. Als es dann mit Eisenvitriollösung zusammengebracht wurde, zeigte sich erst nach einiger Zeit ein ganz schwacher brauner Ring. Das Gas enthielt jetzt noch als fremde Beimengung Benzoldampf, der von einem Ge-

misch aus konz. Schwefelsäure und Salpetersäure leicht aufgenommen wurde. Auf diese Weise erhielt ich an Stickstoff:

24,2 ccm N (21°, 708 mm) = 0,02617 g N

Zieht man die im Versuch I erhaltene Zahl: 0,005182 g N zum Vergleich heran, so sieht man, dass nur der fünfte Teil der Stickstoffmenge im Versuch II aus dem beim Erhitzen abgegebenen Stickoxyd in Versuch I herrühren kann.

Um die Produkte der Reaktion zwischen Triphenylnitrosomethan und Phenylhydrazin zu isolieren, schlug ich folgenden Weg ein. Die Benzollösung schüttelte ich nach der Beendigung der Stickstoffentwicklung solange mit verdünnter Salzsäure aus, als noch Phenylhydrazin im wässerigen Auszug mit Fehling-scher Lösung nachweisbar war.

Diese salzsauren Auszüge hinterliessen beim Eindunsten reines Phenylhydrazin-Chlorhydrat vom Zersetz.-P. 247° (in d. Lit. angeg. 245—248°).

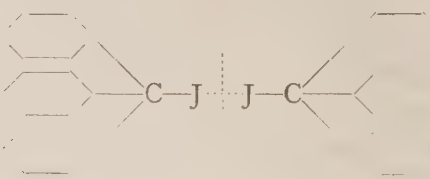
Die benzolische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf eingedampft. Der Rückstand ging nur zum Teil mit Äther in Lösung. Was dabei zurückblieb, war hauptsächlich Triphenylmethylperoxyd. Der ätherlösliche Anteil bestand im wesentlichen wiederum aus Triphenylkarbinol. Aus der tiefroten Mutterlauge vermochte ich einen reinen Körper nicht mehr zu gewinnen.

Über den Verlauf der Reaktion konnten die genannten, isolierbaren Produkte keinen Aufschluss geben.

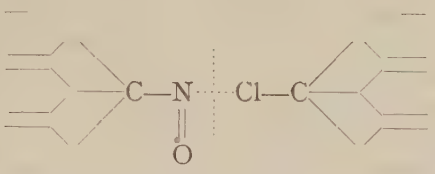
Analogieschlüsse waren deshalb unmöglich, weil über die Vorgänge bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf tertiäre aliphatische Nitrosoverbindungen soviel wie nichts bekannt ist.

b.) Bildung von Triphenylnitrosomethan durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Triphenylmethyl.

Die Einwirkung der Halogene auf Triphenylmethyl verläuft bekanntlich nach folgendem Reaktionsschema:



In entsprechender Weise sollte Nitrosylchlorid nach folgendem Formelbild einwirken:



Es war also zu erwarten, dass Nitrosylchlorid mit Triphenylmethyl einerseits Triphenylnitrosomethan $(C_6H_5)_3C-NO$ andererseits Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3C-Cl$ bilden würde. Der Verlauf der von mir angestellten Versuche bestätigte zwar diese Vermutung, allein infolge der enormen Zersetzlichkeit des Triphenylnitrosomethans gelang es aber auf diesem Wege nicht, Triphenylnitrosomethan zu isolieren.

Nitrosylchlorid stellte ich durch Erwärmen einer Mischung von geglühtem Kochsalz mit Bleikammerkristallen dar. Zur Befreiung von Feuchtigkeit wurde es über Chlorkalzium, zur Entfernung von Salzsäure und geringen Mengen Chlor über Magnesiumspäne geleitet. Sobald dieses Gas in einem Strom von Kohlendioxyd in eine benzolische Triphenylmethyllösung eingeleitet wurde, verblasste die Farbe der Flüssigkeit, um dann in ein lichtes Grün und schliesslich Braungrün überzugehen. Die grüne Farbe rührt jedenfalls von der Bildung des Triphenylnitrosomethans her. Der Umschlag in Braungelb ist wohl so zu erklären, dass das bei der Reaktion gebildete Triphenylchlormethan mit dem weiterhin eingeleiteten Nitrosylchlorid ein Additionsprodukt dieser Farbe bildet. (Wie ich mich durch einen anderen Versuch überzeugte, gibt nämlich Triphenylchlormethan mit Nitrosylchlorid eine so gefärbte Anlagerungsverbindung.) Die braungelbe Lösung enthält kein freies Triphenylmethyl mehr, da sie beim Schütteln an der Luft kein Superoxyd ausschied. Sie wurde nun in der Weise aufgearbeitet, dass sie im Vacuumexsikkator zunächst eingedampft wurde und der Rückstand durch fraktionierte Kristallisation in seine Bestandteile zerlegt wurde. Es ergab sich, dass nur Triphenylchlormethan und wenig Triphenylmethylsuperoxyd vorlag, dagegen gar keine stickstoffhaltigen Substanzen enthalten waren.

Verhalten des Triphenylnitrosomethans gegen Reduktion.

Bevor ich durch die Ausführung der im vorhergehenden beschriebenen Reaktion zwischen dem blauen Nitrosierungsprodukt des Triphenylmethyls uud Phenylhydrazin einen ausreichenden Beweis dafür hatte, dass die blaue Flüssigkeit wirklich Triphenylnitrosomethan enthält, versuchte ich eine Beweisführung auf dem Wege der Reduktion.

Wasserhaltige Reduktionsmittel waren wegen der Empfindlichkeit der Lösung gegenüber Wasser von vorneherein ausgeschlossen. Ich versuchte deshalb mit der von Dimroth[1]) empfohlenen salzsauren ätherischen Zinnchlorürlösung die Reduktion zu bewerkstelligen. Dabei ergab sich, dass dieses Reagens eine nahezu vollständige Spaltung des Triphenylmethylrestes und der Stickoxydgruppe herbeiführt.

Versuch. Eine ätherische Lösung von 5 g Triphenylmethyl sättigte ich zuerst in der beschriebenen Weise mit Stickoxyd und versetzte sie dann mit ätherisch-salzsaurer Zinnchlorürlösung (mit ca. 10 g $SnCl_2$). Sofort färbte sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Nachdem sich die Lösung vier Stunden selbst überlassen war (unter Luftabschluss), wurde sie im Scheidetrichter bis zum Versagen der Salzsäurereaktion mit Wasser ausgezogen.

Die ätherische Lösung enthielt nur Triphenylkarbinol.

Aus den vereinigten wässerigen Auszügen kristallisierte nach dem Einengen sehr viel Zinnchlorür aus. Ich habe nun mit starkem Kali die zinnhaltige Lösung zerlegt und vorsichtig mit Äther durchgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein kleiner, kristallisierter Rückstand, der unter Gelbfärbung bei 140° schmolz, wegen der minimalen Quantität, in der er erhalten wurde, aber nicht zu identifizieren war, vielleicht lag Monotriphenylmethylhydroxylamin (Smp. 124—135°) vor.

Dibiphenylendiphenyläthan und Stickoxyd.

Aus den Versuchen von W. Schlenk und A. Herzenstein[2]) geht hervor, dass die vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms des Biphenylenphenylmethyls einen grösseren Affinitäts-

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 40, 2378.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges 43, 1753.

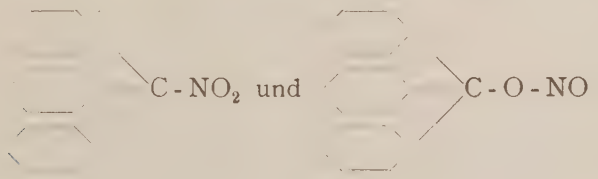
betrag darstellt als der Zentralkohlenstoff im Triphenylmethyl. Dementsprechend wäre zu erwarten, dass das Biphenylenphenylmethyl die NO-Gruppe fester zu binden vermag als das Triphenylmethyl. Meine diesbezüglichen Versuche ergaben aber, dass es nicht möglich ist, diese Nitrosoverbindung zu erhalten, denn einerseits ist das Biphenylenphenylmethyl bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung praktisch dimolekular als Äthan vorhanden. Stickoxyd wirkt infolgedessen auf die Lösung dieses Kohlenwasserstoffes nicht ein. Bei der Temperatur aber, bei welcher das Äthan (in hochsiedenden Lösungsmitteln) in einem nennenswerten Bruchteil zum Methyl dissoziiert, ist offenbar die Temperaturgrenze der Existenzfähigkeit der erwarteten Nitrosoverbindung bereits überschritten.

Triphenylnitromethan und Triphenylmethylnitrit.

Das Radikal $-N\overset{=O}{\underset{=O}{}}$ scheint im Vergleich mit dem Radikal -N=O über einen grösseren Betrag von freier Valenz zu verfügen als letzteres. Denn während man vom Stickoxyd eine dimolekulare Form O=N—N=O überhaupt nicht kennt, neigt Stickdioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr zur Bildung seines Assoziationsproduktes $O_2N—NO_2$ (Stickstofftetroxyd). Wenn dieser Schluss richtig ist, so steht zu erwarten, dass eine Verbindung des Radikals $-N\overset{=O}{\underset{=O}{}}$ mit Triphenylmethyl stabiler sein müsste als eine solche von -N=O mit demselben organischen Radikal.

Meine Versuche haben diese Spekulation als richtig erwiesen, indem sich ergab, dass das Triphenylnitromethan zwar auch ziemlich labil, in fester Form aber immerhin isolierbar ist.

Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Triphenylmethyl sind zwei Reaktionsprodukte möglich, nämlich:



Triphenylnitromethan Triphenylmethylnitrit.

Wie meine Versuche ergaben, entstehen beide Verbindungen nebeneinander und zwar unter gewöhnlichen Umständen in weit überwiegender Menge das Nitrit. Doch lässt sich die Ausbeute an Triphenylnitromethan dadurch steigern, dass man das schlechthin als Stickstoffdioxyd bezeichnete braune Gas, welches bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich zum weitaus überwiegenden Teil aus Stickstofftetroxydmolekülen besteht, unmittelbar vor seiner Einwirkung auf Triphenylmethyl durch eine heisse Glasröhre leitet. Es wird dadurch sein Gehalt an Stickstoffdioxyd erhöht, was die Bildung von Triphenylnitromethan fördert.

Zur Darstellung von Triphenylnitromethan verfuhr ich dementsprechend folgendermassen: ich leitete in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben, welcher eine ziemlich konzentrierte, ätherische Lösung von Triphenylmethyl enthielt, unter sorgfältigem Luftausschluss einen Strom von Kohlendioxydgas, der vorher durch flüssiges, reines Stickstofftetroxyd[1]) geschickt wurde und sich dort mit Stickstoffdioxyd bezw. -tetroxyd beladen hatte. Zur Steigerung seines Gehaltes an Stickstoffdioxyd liess ich diesen Gasstrom noch vor seinem Eintritt in das Reaktionsgefäss eine Glasröhre passieren, welche mit einem Bunsen-Brenner erhitzt wurde. Die Lösung absorbierte das braune Gas begierig und entfärbte sich nach einiger Zeit vollständig. Vor der vollkommenen Entfärbung trat dabei ganz dieselbe Erscheinung des Farbloswerdens und Wiederauftretens der gelben Farbe auf, wie sie bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Triphenylmethyllösungen zu beobachten ist. Schon während des Einleitens von Stickstoffdioxyd beginnt die Ausscheidung eines feinen Kristallpulvers. Man unterbricht den Prozess, sobald vollkommene Entfärbung der Lösung eingetreten ist, lässt die Flüssigkeit noch einige Minuten unter Überleiten von reinem Kohlendioxyd stehen, saugt das ausgeschiedene Kristallpulver an der Pumpe ab und wäscht mit Äther aus. Man hat während der Darstellung nicht nur sorgfältigst für Ausschluss von Luft, sondern auch von den geringsten Mengen Feuchtigkeit zu sorgen, da letztere eine vollkommene Zersetzung der Reaktionsprodukte herbeiführen.

[1]) Das für die hier beschriebenen Versuche nötige Stickdioxyd habe ich nach einer Vorschrift bereitet, die Lunge Z. f. anorg. Ch. 7, 222 gegeben hat, durch Reduktion der konz. Salpetersäure mit arseniger Säure. Zur Verdichtung und Aufbewahrung leistete eine mit Glashähnen versehene U-Röhre gute Dienste.

Die von mir zur Darstellung von Triphenylmethyl angewandte Kupferbronce (Naturkupfer C) des Handels enthält, wie ich fand, häufig neben etwas Fett eine nicht unbedeutende Menge (ca. 1 %) Feuchtigkeit. Ich erhitzte sie deshalb vor ihrer Verwendung mehrere Stunden lang in einem Kolben, welcher sich in einem Metallbad von ca. 250° befand, wobei ich trockenen Wasserstoff überleitete. Eine solche Vorbehandlung des Kupfers empfiehlt sich in allen Fällen der Darstellung von Triarylmethylen. — Absolut reines, weisses Triphenylchlormethan lässt sich, wie hier bemerkt sein mag, leicht aus Triphenylcarbinol gewinnen, welches durch Destillation und darauffolgendes Umkristallisieren aus Benzol von hartnäckig anhaftenden, bräunlichen Beimengungen befreit worden ist.

Die so erhaltene Substanz ist ein aus biegsamen, glänzenden Blättchen mit abgerundeten Kanten bestehendes farbloses Pulver. Sie schmilzt bei 137° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist wenig löslich in Äther und Gasolin, ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. Obwohl sie wesentlich beständiger ist als das im Folgenden beschriebene Triphenylmethylnitrit, zersetzt sie sich doch auch beim Kochen mit Eisessig unter Entwicklung von nitrosen Gasen. Mit konz. Schwefelsäure erhält man zunächst keine Färbung; bei schwachem Erwärmen tritt die Gelbfärbung auf, welche Triphenylcarbinol mit Schwefelsäure liefert. Mit Phenol färbt sich die Substanz in der Kälte nicht; doch tritt beim Schmelzen im Wasserbad die bekannte Braunfärbung auf, welche die Carbinolsalze mit Phenol geben. Die Suspension des Körpers in Wasser scheidet aus angesäuertem Jodkali Jod aus.

I. 0,1181 g Sbst.: 0,3398 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — II. 0,1151 g Sbst.: 4,4 ccm N (20°, 724 mm). — III. 0,1903 g Sbst.: 8,05 ccm N (15°, 713 mm). — IV. 0,1126 g Sbst.: 4,44 ccm N (20°, 716 mm).

$C_{19}H_{15}O_2N$ Ber. C 78,86 H 5,23 N 4,84

Gef. „ 78,47 „ 5,55 „ 4,28, 4,64, 4,23.

Beim Kochen mit Wasser wie mit Eisessig verliert die Substanz allen Stickstoff; aus Eisessig kristallisiert dann der neue Körper äusserst langsam in feinen Nadeln vom Schmelzp. gegen 200° aus. Aus den analytischen Daten dieses Körpers vermochte ich jedoch keinen Schluss auf die Konstitution desselben zu ziehen. In Schwefelsäure löst sich die Substanz mit rotgelber Farbe.

Zur Analyse wurde das Material durch Fällen einer Chloroformlösung mit Gasolin bereitet.

0,1288 g Sbst.: 0,4179 g CO_2, 0,0626 g H_2O.

$C_{38}H_{28}O_2$ Ber. C 88,33 H 5,46.
Gef. „ 88,48 „ 5,43.

Das Filtrat vom Triphenylnitromethan enthält das damit isomere Triphenylmethylnitrit $(C_6H_5)_3C-O-NO$. Es gelingt jedoch wegen der grossen Empfindlichkeit der Lösung gegen jedes Erwärmen und besonders gegen die geringsten Spuren von Feuchtigkeit z. B. aus der Luft nur sehr schwer, die Verbindung aus dieser Lösung in reinem Zustand zu isolieren.

Wenn man das ätherische Filtrat vom Nitrotriphenylmethan im Vacuum-Exsikkator eindunstet, so scheidet sich, bevor noch alles Lösungsmittel verdampff ist, das Reaktionsprodukt vom Rand her als gelbe Kristallmasse von blumenkohlähnlichem Habitus aus. Beim Streichen auf porösen Ton nimmt die Masse eine zähflüssige Konsistenz an, färbt sich feuerrot und erstarrt erst nach einiger Zeit farblos. Das Auftreten der leuchtend roten Farbe ist nur vorübergehend, aber trotzdem sehr charakteristisch. Mehrere Produkte, die von verschiedenen Darstellungen herrührten, verhielten sich alle gleich: schmolzen zwischen 100 und 120°, und wiesen einen Stickstoffgehalt auf, der beträchtlich hinter der Theorie zurückbleibt.

I. 0,1680 g Sbst.: 2,5 ccm N (20°, 720 mm).
II. 0,1659 g Sbst.: 4,3 ccm N (20°, 720 mm).
$C_{19}H_{15}O_2N$: ber. 4,84 N
gef. I. 1,63, II. 2,68 N.

Auch der Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt steht in der Mitte zwischen dem von Triphenylmethylnitrit und Triphenylcarbinol, wie folgende Analyse zeigt:

0,2638 g Sbst.: 0,8167 g CO_2, 0,1468 g H_2O. — 0,2030 Sbst.: 1,9 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{19}H_{15}O_2N$	ber. C	78,89	H	5,19	N	4,84	O 11,06
$C_{19}H_{16}O$	„ „	87,69	„	6,15	—		6,15
	gef. „	84,43	„	6,22	„	1,05	„ 8,40

Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf diese Produkte machte sich in der Weise geltend, dass sie allen Stickstoff in Form von nitrosen Gasen verloren und sich in Triphenylcarbinol verwandelten. — Wurde die ätherische Lösung von einem solchen, schon

teilweise zersetzten Körper mit verdünntem Alkali durchgeschüttelt, so entstand nicht nur Triphenylkarbinol, sondern auch in geringer Menge eine aus Tetrachlorkohlenstoff in farblosen Prismen kristallisierende Substanz vom Smp. 153—154°; sie enthält noch etwas Stickstoff. Ob sie identisch ist mit jener Verbindung vom gleichen Schmelzpunkt, der man bei der Reaktion von Stickoxyd auf Triphenylmethyl (s. o.) begegnete, mnss dahingestellt bleiben.

Es ist bemerkenswert, dass die klassische Methode, aliphatische Nitrokörper darzustellen durch Umsetzen der Halogenkohlenwasserstoffe mit Silbernitrit, in diesem Fall versagte. Alle Versuche, das Triphenylnitromethan oder das Triphenylmethylnitrit durch Einwirkung von trockenem Silbernitrit auf gelöstes Triphenylchlormethan in indifferenten Medien zu erhalten, waren ohne Erfolg. Aus den stark nach nitrosen Gasen riechenden Lösungen konnte nur Triphenylcarbinol isoliert werden.

2 g Triphenylchlormethan, 5 g gepulvertes Silbernitrit wurden in einer dunklen Flasche mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff (und einigen Glasperlen) 48 Stunden geschüttelt. Schon beim Öffnen der Flasche, noch mehr beim Abfiltrieren von den Silbersalzen, das sogar im Exsikkator vorgenommen wurde, entwichen unaufhörlich Stickoxyde aus der Lösung. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieben grosse blättrige Kristalle zurück vom Smp. 158°, die nur wenig Stickstoff mehr enthielten. Durch fraktionierte Behandlung mit Äther konnte bei einem einzigen Versuch ein schwerer löslicher Anteil von leichter löslicher Substanz abgetrennt werden. Dieses schwerer lösliche Produkt sinterte bei 104° im Schmelzpunktsröhrchen, wurde aber erst bei 150° unter stürmischer Gasentwicklung flüssig.

0,1226 g Sbst. 3,35 ccm N (18°, 715 mm)

$C_{19}H_{15}NO_2$ Ber. N 4,84

Gef. „ 3,01.

Der Analyse zufolge stellt dieser Körper auch kein einheitliches Produkt dar.

Dagegen lässt sich die Darstellung der gewünschten Verbindung leicht auf folgende Weise ausführen:

Man leitet in eine konzentrierte, absolut ätherische Lösung von Triphenylcarbinol unter sorgfältigstem Ausschluss von Feuchtigkeit einen mit Phosphorpentoxyd getrockneten Strom

von nitrosen Gasen, wie er beim Zutropfen von konz. Schwefelsäure zu festem Natriumnitrit entsteht. Die Flüssigkeit färbt sich dabei infolge der Bildung von salpetriger Säure blau. Nach etwa $^1/_2$ Std. unterbricht man das Einleiten, giesst die ätherische Lösung in eine grosse Glasschale, welche sich in einem Exsikkator über Natronkalk befindet und verringert durch Evakuieren das Volumen der Flüssigkeit auf etwa die Hälfte. Es scheidet sich dabei die Verbindung in grossen, farblosen, unregelmässig geformten Kristallen ab, welche abgesaugt, mit Gasolin gewaschen und rasch auf Ton im Vacuum getrocknet werden.

0,3238 g Sbst.: 14.2 ccm N (25°, 718 mm)

$C_{19}H_{15}O_2N$: Ber. 4,84. Gef. 4,73.

Die Verbindung schmilzt unscharf zwischen 95 und 100°. Etwas über dem Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Gasolin. Die Lösung in Eisessig gibt bei schwachem Erwärmen sofort reichlich Stickoxyde ab; beim Erkalten kristallisiert aus einer solchen Lösung, wenn sie genügend konzentriert ist, reines Triphenylcarbinol. Beim Stehen an feuchter Luft stösst die Substanz ebenfalls Stickoxyde aus und färbt sich dabei vorübergehend dunkel-ziegelrot. Aus dem Umwandlungsprodukt erhält man durch Umkristallisieren aus Ligroin Triphenylcarbinol. Mit Phenol tritt sofort die charakteristische Braunfärbung auf, welche alle Salze des Triphenylcarbinols geben. Gibt man zu dieser Mischung noch einige Tropfen konz. Schwefelsäure, so kann man damit die Liebermann'sche Reaktion ausführen, die, wie zu erwarten war, mit ausserordentlicher Deutlichkeit in diesem Fall eintritt.

Die Frage, welche von den beiden beschriebenen isomeren Verbindungen als die Nitroverbindung und welche als das Nitrit anzusehen ist, war auf Grund der oben beschriebenen Eigenschaften leicht zu entscheiden. Das Nitrit muss als Salz einer schwachen Säure mit Eisessig leicht salpetrige Säure entwickeln, als richtiges Carbinolsalz die Phenolfärbung geben und mit Wasser sich leicht in Carbinol überführen lassen. Die drei Eigenschaften besitzt die zuletzt beschriebene und deshalb schon oben als Nitrit bezeichnete Verbindung. Der anderen, isomeren Verbindung muss also die Konstitution der Nitroverbindung zu-

kommen; ihre Eigenschaften stehen damit in guter Übereinstimmung.

Eine Beantwortung dieser Frage wurde auch noch von den Ergebnissen der Reduktion erwartet.

Versuch, das Triphenylnitromethan zu reduzieren.

I. Mit ätherischer Zinnchlorür-Chlorwasserstofflösung.

In eine mit zwei Ansatzröhren versehene Flasche wurde unter Kohlensäure eine benzolische Lösung des Nitrokörpers gebracht und dazu das doppelte Volumen von einer annähernd normalen Zinnchlorür-Chlorwasserstofflösung in Äther gegeben und dann verschlossen stehen gelassen. Bald trübte sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines farblosen Kristallpulvers. Nach zwölfstündigem Stehen wurde abgesaugt und mit Äther ausgewaschen.

Das weisse Pulver war ganz in Wasser löslich, zinnfrei, gab aber die Salzsäurereaktion. Durch sein Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung in der Kälte sowie durch seinen Schmelzpunkt 151° erkannte ich es als Hydroxylamin-Chlorhydrat.

Das angewandte Reduktionsmittel spaltete also die Nitrogruppe aus der Verbindung ab. Ein Versuch, der in analoger Weise angestellt wurde, bei welchem aber das Reaktionsgemisch eine Woche stehen blieb, ergab an Stelle des Hydroxylamin-Chlorhydrates Salmiak.

Die ätherische Lösung enthielt, wie sich nach der Entfernung des Zinns zeigte, neben etwas Triphenylkarbinol noch andere, nicht näher untersuchte Körper.

II. mit Aluminiumamalgam.

Eine benzolische Lösung des Triphenylnitromethans setzte ich tropfenweise zu frisch aktiviertem Aluminiumamalgam, welches mit feuchtem Äther überschichtet war. Die ganz ruhig verlaufende Reaktion konnte ich bald daran erkennen, dass das entweichende Gas Ammoniak mit sich führte (Geruch, Bräunung von feuchtem Curcuma-Papier, starke Trübung in Nessler's Reagens). Nach längerem Stehen wurde vom Aluminiumhydroxyd-Schlamm abgesaugt, das Filtrat verdunstet, mit Benzol aufgenommen und

mit kleinen Mengen konz Schwefelsäure zur Entfernung von Triphenylcarbinol ausgeschüttelt. Die mit Alkali entsäuerte Benzollösung hinterliess beim Abdampfen ein undeutliches Kristallaggregat, das wenig Kristallisationsfähigkeit zeigte; es schmolz bei 85° und ist wohl nach Bildungsweise und Eigenschaften als Triphenylmethan (F. 92°) anzusprechen.

Triphenylmethyl und flüssiges Stickdioxyd.

Neben den normalen Einwirkungsprodukten von gasförmigem Stickdioxyd auf Triphenylmethyllösung, die oben beschrieben sind, wurde ein einziges Mal ein Körper vom Schmelzpunkt 170° beobachtet. Er entstand dann regelmässig, wenn ich zur gutgekühlten Ätherlösung des Triphenylmethyls flüssiges Stickdioxyd tropfen liess.

So wurden auf 10 g Triphenylmethyl 5 ccm Stickdioxyd eingetragen. Der Äther nimmt dabei eine schmutziggrüne Färbung an und scheidet das schwer lösliche Produkt in Form eines gelblichen Pulvers ab.

Die Substanz schmilzt zwischen 169 und 170° unter totaler Zersetzung; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie ziemlich schwer löslich. Ein ganz sonderbares Verhalten zeigt sie beim Zusammenbringen mit Äthylenbromid, auch wenn dieses ganz trocken und säurefrei ist, und in Berührung mit Nitrobenzol und Eisessig; sie zersetzen nämlich die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickoxyden. Durch Fällen der Chloroformlösung mit Äther habe ich das Analysenmaterial gewonnen. Schmale Rhomben.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1711 g Sbst.: 0,4588 g CO_2, 0,0727 g H_2O — 0,1883 g Sbst.: 10,3 ccm N (15°, 716 mm) — II. 0,1298 g Sbst.: 0,3513 g CO_2, 0,0656 g H_2O — 0,1263 g Sbst.: 7,22 ccm N (13°, 720 mm).

Gef. I. C 73,13 H 4,75 N 6,10
„ II. „ 73,60 „ 5,65 „ 6,44.

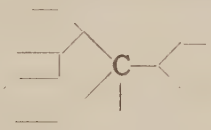
Diesen Prozentzahlen nach scheint eine Verbindung vorzuliegen, welche drei Nitro-Gruppen auf 3 Triphenylmethylreste enthält. (Berechnet: $C_{33}H_{30}O_6N_3$: C 73,05, H 4,84, N 6,73). Nach dem beschriebenen merkwürdigen Verhalten der Verbindung gegenüber Lösungsmitteln und nach seiner Bildungsweise bei

Gegenwart eines grossen Überschusses von Stickdioxyd scheint die Substanz ein labiles Anlagerungsprodukt von Stickdioxyd an Triphenylmethylnitrit darzustellen.

Biphenylenphenylmethyl und Stickdioxyd.

(Biphenylenphenylnitromethan und Biphenylenphenylmethylnitrit).

Die Einwirkung von Stickdioxyd auf Biphenylenphenylmethyl



führt in ziemlich glatter Weise zu einem verhältnismässig stabilen Reaktionsprodukt. In seinen Lösungen bei Zimmertemperatur ist das genannte Methyl praktisch vollkommen in seiner dimolekularen Form als Dibiphenylendiphenyläthan vorhanden, während diese Lösungen bei erhöhter Temperatur einen gewissen Prozentsatz der dissoziierten Verbindung enthalten. Da nicht zu erwarten ist, dass Stickdioxyd mit dem Äthan irgend welche Reaktion eingeht, so liess ich das Gas mit der heissen, benzolischen Lösung der genannten Verbindung reagieren. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

5 g Biphenylenphenylchlormethan und 10 g getrocknete Kupferbronce wurden in 150 ccm Benzol unter Kohlensäure gekocht. Nach 1 $^1/_2$ Stunden wurde vom Kupfer abfiltriert und in die auf ca. 70—80^0 heiss gehaltene Lösung Stickdioxyd eingeleitet. Beim Umschütteln wurde das Gas lebhaft absorbiert. Nach etwa einstündiger Behandlung schied eine herausgenommene Probe beim Abkühlen in Eis kein Äthan mehr aus, sodass die Reaktion als beendigt angesehen werden durfte. Ich liess die Lösung dann im Vacuumexsikkator verdunsten. Es blieb ein gelblicher Sirup zurück, der nach dem Übergiessen mit wenig absolutem Äther wohlausgebildete Kristalle (flache Prismen) vom Smp. 129,5^0 ausschied. Durch Lösen in warmem Äther und darauffolgendes Einengen im Vacuumexsikkator liess sich die Substanz reinigen. Auch bei vorsichtigem Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroin konnte eine geringe Zersetzung (siehe Analyse II) nicht vermieden werden. In reinem Zustand schmolz

dann die Verbindung bei 131—132° unter lebhafter Gasentwicklung.

I. 0,1493 g Sbst.: 0,4360 g CO_2, 0,0627 g H_2O — 0,1608 g Sbst.: 6,65 ccm N (17°, 727 mm) — II. 0,1844 g Sbst.: 0,5411 g CO_2, 0,0784 g H_2O — 0,1909 g Sbst.: 7,8 ccm N (14°, 718 mm).

$C_{19}H_{13}O_3N$: Ber. C 79,42 H 4,56 N 4,88
Gef. „ I. 79,64 H 4,69 N 4,65
„ II. 80,09 „ 4,75 „ 4,37

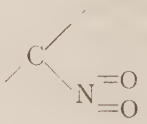
Beim Kochen ihrer konzentrierten Lösung in Benzol zersetzt sich die Substanz unter lebhafter Entwicklung von nitrosen Gasen. Dementsprechend gab die Verbindung auch die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Leicht löslich ist die Substanz in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol oder Gasolin.

Der Zusammensetzung nach kann die Verbindung sowohl die wahre Nitroverbindung als auch ein Carbinolester der salpetrigen Säure sein. Die Entscheidung darüber konnte in diesem Fall nicht die Reaktion mit Phenol geben, da auch das Chlorid des Carbinols, von dem sich die Verbindung ableitet, keine Phenolfärbung zeigt. Dementsprechend war auch nicht zu erwarten, dass ein eventuell vorliegendes Carbinolnitrit mit Phenol eine Farbenreaktion liefern würde. Über die Natur der Verbindung gab aber der Verlauf der Reduktionsversuche eindeutigen Aufschluss.

Reduktion des Körpers vom Schmelzpunkt 131—132°.

Wenn man die kalte ätherische Lösung der Verbindung mit ätherischer Zinnchlorür-Chlorwasserstofflösung vermischte, so schieden sich aus der farblosen Flüssigkeit bald weisse Kristalle aus. Dieselben wurden nach 4—8 stündigem Stehen an der Pumpe abgesaugt und gut mit Äther gewaschen.

Es ergab sich, dass sie reines Dibiphenylendiphenyläthan darstellten, wie Analyse und Eigenschaften unzweifelhaft dartaten. Die Bildung dieses Körpers lässt mit Sicherheit darauf schliessen, dass eine wahre Nitroverbindung von der Formel



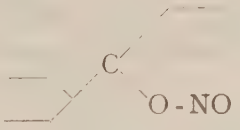
vorlag. Vermutlich entsteht als Zwischenphase bei der Bildung des Äthans zunächst die Nitrosoverbindung, die jedenfalls sehr labil ist und leicht Stickoxyd abspaltet. Das Carbinolnitrit hätte unter diesen Bedingungen notwendig Carbinol bezw. Carbinolchlorid liefern müssen.

Die Einwirkung von Biphenylenphenylchlormethan auf Silbernitrit

führte auch in diesem Falle wie bei der Einwirkung von Triphenylchlormethan das Silbersalz nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt.

2 g Biphenylenphenylchlormethan habe ich mit 5 g Silbernitrit und 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff 3 Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Die von den Silbersalzen abfiltrierte Lösung hinterliess beim Eindunsten im Exsikkator ein gelbliches Öl, das nur wenig Neigung zum Kristallisieren zeigte. Erst nach längerer Behandlung mit Ligroin und Äther konnte ich daraus ein gelbliches Pulver vom Schmelzpunkt ca. 100° erhalten.

Diese Substanz war aber sehr unbeständig. Beim Kochen mit Eisessig entwickelte sie massenhaft nitrose Gase. Sogar beim längeren Stehen der festen Substanz verschwand der ganze Stickstoffgehalt der Verbindung. Aus der glatten Überführbarkeit in das Carbinol vom F. 106—107° durch Kochen mit Eisessig lässt sich wohl schliessen, dass die Substanz als Biphenylenphenylcarbinolnitrit



aufzufassen ist, wenn es auch nicht gelang die Verbindung in ganz reinem Zustand zu erhalten.

Aus der ätherischen Mutterlauge vom wahren Nitrokörper, wie er aus dem Phenylenphenylmethyl mit Stickdioxydgas entstand, gelang es mir ein einziges Mal einen zweiten, isomeren Körper vom Schmelzpunkt 98,5° (Nadeln) zu isolieren. Seinem ganzen Verhalten nach dürfte ihm wohl auch die Struktur eines Salpetrigsäureesters zukommen.

0,2175 g Sbst.: 0,6687 g CO_2, 0,1072 g H_2O — 0,2082 g Sbst. 5,65 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{19}H_{13}O_2N$ Ber. C 79,44 H 4,51 N 4,87
Gef. „ 83,85 „ 5,51 „ 3,00.

Über die Natriumverbindung des Triphenylcarbinols.

Die Belastung des Zentralkohlenstoffatoms im Triphenylcarbinol mit drei Phenylgruppen (sogen. negativen Resten) lässt eigentlich erwarten, dass das Carbinol zur Salzbildung mit Alkalimetallen gut befähigt ist. Meine diesbezüglichen Versuche bestätigten diese Vermutung aber durchaus nicht. Ich kochte z. B. eine Xylol-Lösung von Triphenylcarbinol längere Zeit in einer Stickstoff-Atmosphäre mit Natrium, beobachtete aber keine Einwirkung[1]); dagegen entsteht, wie ich fand, das Natriumsalz des Carbinols in glatter Reaktion, wenn man Natrium bei 185—190° auf geschmolzenes Carbinol einwirken lässt.

Zur Darstellung der Verbindung wurden in einem Rundkölbchen 20 g Triphenylcarbinol im Metallbade auf 185° erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde dann unter beständigem Überleiten von Stickstoff mit 0,8 g Natrium (etwa die Hälfte der nach der Theorie notwendigen Menge) in Form kleiner Stückchen nach und nach versetzt. Das Metall ruft eine lebhafte Wasserstoffentwicklung hervor und bläht sich unter Bildung einer lockeren, weissen Masse stark auf. Durch ständiges Umrühren sorgt man dafür, dass die Schmelze homogen bleibt. Wenn die angegebene Menge Natrium eingetragen ist, hat sich die Substanz in einen ziemlich dicken Brei verwandelt. Man lässt nun im trockenen Stickstoffstrom erhalten, pulvert die erstarrte weisse Masse und entzieht ihr durch Auskochen mit Benzol oder Xylol das überschüssige Carbinol. Die Natriumverbindung bleibt als rein weisser, feinpulveriger Körper ungelöst. Sie wird abgesaugt, mit Benzol gründlich gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Die Verbindung ist unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. Von Wasser wird sie glatt in Triphenylcarbinol zurückverwandelt.

[1]) Nach Hemilian Ber. d. D. Chem. Ges. 7, 1207 soll sich beim Kochen einer Lösung von Triphenylcarbinol in Toluol mit metallischem Natrium eine weisse pulverige Natriumverbindung bilden.

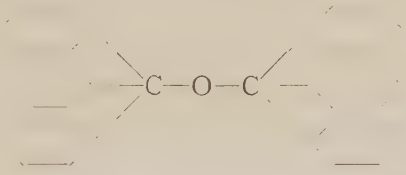
Zur Analyse wurde die Verbindung mit Alkohol benetzt und dann mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-Salzsäure zersetzt. Der Überschuss an Salzsäure wurde zurücktitriert.

0,7401 g Sbst. ergaben einen Gehalt von 0,0634 g Na.

$C_{19}H_{15}ONa$ Ber. Na 8,16. Gef. Na 8,57.

Versuche zur Darstellung des Triphenylmethyloxyds.

Obwohl durch das von verschiedenen Seiten eingehend betriebene Studium des Triphenylmethyls und seiner Derivate bereits eine sehr grosse Reihe von Triphenylmethyl-Abkömmlingen bekannt geworden ist, enthält die Literatur bis jetzt noch keine Angaben über die Existenz von Triphenylmethyloxyd (Ditriphenylmethyläther).



Diese Lücke auszufüllen, wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche zur Darstellung der genannten Verbindung angestellt. Zwei Wege boten Aussicht zur Erreichung des Zieles; einerseits war zu erwarten, dass durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf Triphenylcarbinol-Natrium das Triphenylmethyloxyd nach folgender einfacher Reaktion:

$$(C_6H_5)_3\,C\text{-}Cl + (C_6H_5)_3\,C\text{-}ONa = NaCl + (C_6H_5)_3\,C\text{-}O\text{-}C\,(C_6H_5)_3$$

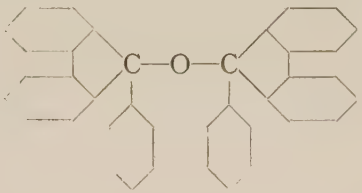
zu erhalten ist, andererseits erschien der Versuch erfolgversprechend, durch Umsetzung von Silberoxyd mit Triphenylchlormethan nach folgendem Schema:

$$2\,(C_6H_5)_3\,C\text{-}Cl + Ag_2O = 2\,AgCl + (C_6H_5)_3\,C\text{-}O\text{-}C\,(C_6H_5)_3$$

den gewünschten Körper zu gewinnen.

Überraschenderweise führt weder der eine noch der andere zum Ziel, ja die Beobachtungen ergaben nicht einmal eine Andeutung dafür, dass Triphenylmethyloxyd existenzfähig ist. Als Reaktionsprodukte entstanden in dem einen wie in dem anderen Falle der Hauptmenge nach Triphenylcarbinol, in geringerer Menge harzige, zum Teil gelb gefärbte Produkte. Da die Ausführung aller Versuche einen Zutritt von Wasser zum Reaktions-

gemisch ausschloss, so ist anzunehmen, dass primär entstandenes Triphenylmethyloxyd mit sich selbst oder mit dem noch nicht umgesetzten Triphenylchlormethan bezw. Natriumcarbinolat in einer unaufgeklärten, recht komplizierten Weise reagiert hat. Die durch meine Versuche erwiesene Unbeständigkeit des Triphenylmethyloxyds muss einerseits auffallen, da doch das Triphenylmethylperoxyd eine vergleichsweise stabile Verbindung ist und da ferner das dem gesuchten Triphenylmethyloxyd wenigstens in der Formel sehr nahe stehende Biphenylenphenylmethyloxyd [1])



sich als ein vollkommen beständiger Körper erwiesen hat, der durch einfaches Erwärmen des entsprechenden Carbinols in Eisessig mit konz. Schwefelsäure glatt entsteht. Sie erinnert an die von vorneherein nicht zu erwartende, ausserordentliche Unbeständigkeit des Azotriphenylmethyls [2]).

Die von mir angestellten Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

a) Durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf Triphenylcarbinol-Natrium.

Triphenylchlormethan wurde mit dem fünffachen Überschuss der in Benzol unlöslichen Natriumverbindung des Triphenylcarbinols so lange in benzolischer Lösung geschüttelt, bis die Flüssigkeit die scharfe Farbreaktion des Triphenylchlormethans mit Phenol nicht mehr zeigte; dann wurde filtriert; (der Rückstand enthielt neben dem überschüssigen Natriumcarbinolat viel Chlornatrium.) Die schwach-gelbe Lösung wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei schied sich als kristallisiertes Produkt nur Triphenylcarbinol ab; das übrige bildete ein glasig erstarrendes Harz, aus dem eine charakterisierte Verbindung nicht zu isolieren war.

[1]) Kliegl, Ber. d. D. Chem. Ges. 38, 291 (1905). — [2]) Wieland, Ber. d. D. Chem. Ges. 42, 3028 (1909).

b) Durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine Lösung von Triphenylchlormethan.

Vollkommen wasserfreies Silberoxyd, nach der von Willstätter Ber. d. D. Chem. Ges. 37, 4605 (1904) zur Gewinnung von Chinondiimin angegebenen Methode dargestellt, wurde in grossem Überschuss mit einer benzolischen Lösung von Triphenylchlormethan 1—2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Schon nach kurzer Einwirkung nahm die Lösung eine intensiv gelbe Färbung an, und als endlich das Triphenylchlormethan vollkommen umgesetzt war (Phenolr.!), war die Flüssigkeit jedesmal intensiv orange-farbig. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein gelber Sirup, der sich in Methylalkohol unter Hinterlassung von nicht ganz wenig eines weissen Kristallpulvers löste. Dieses Kristallpulver erwies sich nach seinem Verhalten, Schmelzpunkt und Kristallform bestimmt als Triphenylmethylperoxyd; die methylalkoholische Lösung liess einen einheitlichen Körper nicht isolieren.

Es erscheint mir nicht wahrscheinlich, dass das Triphenylmethylperoxyd seine Entstehung einer Oxydation von Triphenylmethyloxyd zu Triphenylmethylperoxyd durch das Silberoxyd verdankt; vielmehr wird sein Auftreten darauf zurückzuführen sein, dass das Silberoxyd primär in irgend einer Weise auf die Reaktionsprodukte oxydierend gewirkt hat und dabei selbst zu metallischem Silber reduziert wurde; dieses letztere wirkte dann auf das Triphenylchlormethan in der bekannten Weise unter Bildung von Triphenylmethyl ein und dieses musste sich, da nicht unter Luftabschluss gearbeitet wurde, zum Superoxyd oxydieren.

Verhalten des Triphenylmethyls gegen Wasser.

Exakte Angaben darüber, wie sich eine Triphenylmethyllösung gegen Wasser verhält, besonders wenn die Einwirkung auf längere Zeit sich erstreckt, fehlen. Aus manchen Literaturstellen lässt sich zwar schliessen, dass bei kürzerer Dauer keine bemerkenswerte Reaktion stattfindet.

Da die in vielfacher Beziehung erwiesene Metallnatur des Triphenylmethyls es mir nicht unmöglich erscheinen liess, dass Triphenylmethyl, wenn auch langsam, mit Wasser reagiert unter Bildung von Triphenylcarbinol und Triphenylmethan bezw. von Triphenylcarbinol und Wasserstoff nach der Gleichung:

$$2\ (C_6H_5)_3\ C + H_2O = (C_6H_5)_3\ COH + (C_6H_5)_3\ CH$$

oder $$(C_6H_5)_3\ C + H_2O = (C_6H_5)_3\ COH + H,$$

so stellte ich genaue Versuche in dieser Richtung an.

Eine ätherische Lösung von ca. 3 g Triphenylmethyl in 50 ccm Äther unter Kohlensäure wurde mit 10 ccm destilliertem Wasser versetzt, der Kolben zugeschmolzen und im Dunklen aufbewahrt. Am nächsten Tage hatten sich grosse, farblose Kristalle an der Trennungsfläche Äther-Wasser abgesetzt. Bei näherer Untersuchung erwiesen sie sich als die Ätherverbindung des Triphenylmethyls, die in feuchtem Äther offenbar schwerer löslich ist, als in trockenem. Die von den Kristallen abfiltrierte, gelbe Lösung wurde im offenen Gefäss der freiwilligen Oxydation durch den Luftsauerstoff ausgesetzt und so von Triphenylmethyl befreit, welches in Form des schwer löslichen Superoxyds ausfällt. Die davon abgetrennte Lösung enthielt kein Triphenylmethan, nur etwas Triphenylcarbinol; letzteres entsteht aber immer, wenn Triphenylmethyl sich an der Luft oxydiert. Diesem Befund entsprechend enthielt auch das Gas keinen Wasserstoff.

Ein Versuch, bei welchem eine ätherische Lösung von Triphenylmethyl mit Wasser drei Monate lang in Berührung war unter sonst gleichen Umständen, lieferte ein vollkommen analoges Resultat, so dass mit Sicherheit anzunehmen ist, dass die denkbare Reaktion von Triphenylmethyl mit Wasser, wie sie oben formuliert ist, nicht stattfindet.

Über das Verhalten des Triphenylmethyls gegen naszierenden Wasserstoff.

Die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls gegenüber Sauerstoff und den Halogenen lässt eigentlich erwarten, dass sich die Verbindung auch gegen naszierenden Wasserstoff sehr reaktionsfähig erweist; man findet diese Ansicht auch ziemlich allgemein vertreten, trotzdem sie nur mit Einschränkung berechtigt ist.

Überraschenderweise gelingt es nämlich nur sehr schwer, Triphenylmethyl zu Triphenylmethan zu reduzieren.

a) Versuch mit Natrium in wässerigem Äther.

Eine ätherische Lösung von etwa 10 g Triphenylmethyl wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit wenig Wasser und

einigen Natriumstückchen versetzt, so dass lebhafte Wasserstoffentwicklung eintrat. Nach dreistündiger Einwirkung, welche durch abwechselnden Zusatz von Wasser und Natrium stets lebhaft erhalten wurde, enthielt die Lösung nahezu das ganze Triphenylmethyl noch unverändert, wie man sich an herausgenommenen Proben überzeugen konnte, die beim Durchschütteln mit Luft keine Abnahme des ausfallenden Superoxyds erkennen liessen.

b) Reduktion mit Aluminiumamalgam.

Auch das sonst so energisch reduzierend wirkende Aluminiumamalgam vermochte in einer ätherischen Triphenylmethyllösung bei stundenlanger, lebhafter Wasserstoffentwicklung nur recht wenig Triphenylmethan zu bilden.

Zu einer ätherischen Lösung mit ca. 3 g Triphenylmethyl, die unter Kohlensäure stand, wurden 7 g frisch bereitetes Aluminiumamalgam gesetzt und durch zeitweiliges Zutropfen von Wasser eine reichliche Wasserstoffentwicklung unterhalten. Mehrmals wurde das Kölbchen tüchtig umgeschüttelt. Nach einstündiger Behandlung war noch nicht die orange-gelbe Farbe des freien Methyls verschwunden. Man goss jetzt durch ein Faltenfilter vom grauen Aluminiumschlamm ab; das Filtrat trübte sich und schied eine nicht unbeträchtliche Menge des Superoxyds ab. Das klare, ätherische Filtrat davon wurde eingedunstet, mit Benzol wieder aufgenommen und durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen konzentrierter Schwefelsäure von Carbinol befreit; dann wurde mit Sodalösung vollkommen entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Eindunsten blieb schneeweisses Triphenylmethan zurück, das in den charakteristischen, länglichen Prismen vom Schmelzpunkt 93° aus Alkohol kristallisierte.

Dieses unerwartete Verhalten ist eine Stütze für die Auffassung des Triphenylmethyls als ein zusammengesetztes Metall[1]. Besitzt das Triphenylmethyl Metallnatur, so muss es eben naturgemäss gegen Sauerstoff und die Halogene reaktionsfähiger sein als gegen Wasserstoff, der seinerseits ja auch den Charakter eines Metalls besitzt.

[1]) Vergl. v. Baeyer, Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 1196; 40, 3083.

Über den Lösungszustand von „Triphenylmethyl".

Bekanntlich existiert das „Triphenylmethyl" in seinen Lösungen nebeneinander in zwei Zuständen, einem farblosen und einem gefärbten, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden. Durch den Nachweis, dass das Tribiphenylmethyl in Lösung vollkommen monomolekular, gleichzeitig aber auch nur in gefärbtem Zustand vorhanden ist, haben Schlenk und Weickel[1]) endgültig Aufklärung darüber gebracht, wie die beiden Modifikationen des Triphenylmethyls aufzufassen sind. Der farblose Anteil der Substanz in Lösung ist als Hexaphenyläthan, der im gefärbten Zustand vorhandene Teil dagegen als wahres Triphenylmethyl aufzufassen.

Für diesen aus der Analogie gezogenen Schluss hat vor kurzem[2]) Piccard auf ganz anderem Wege, nämlich auf Grund der Anwendung des Beer'schen Verdünnungsgesetzes eine Bestätigung erbracht.

Eine Tatsache, die wohl allen Chemikern, die mit Triphenylmethyl gearbeitet haben, aufgefallen sein wird, ist, dass die Triphenylmethyllösungen in der Wärme viel intensivere Farbe besitzen als bei gewöhnlicher Temperatur und vor allem als bei der Temperatur einer Kältemischung. Die naheliegende Erklärung für diese Tatsache ist natürlich die, dass man annimmt, das Gleichgewicht

verschiebt sich mit steigender Temperatur nach rechts d. h. bei höherer Temperatur ist das Hexaphenyläthan stärker dissoziiert als bei niedriger. Es gelang mir, einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen.

Die bis jetzt vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen für Triphenylmethyl wurden alle nach der kryoskopischen Methode ausgeführt und ergaben Zahlenwerte, welche dartun, dass das

[1]) Annalen d. Ch. 372, 1 — Weickel, Dissertation (München 1910.) — [2]) Annalen d. Ch. 381, 347.

„Triphenylmethyl“ z. B. bei der Gefrierpunktstemperatur des Benzols nahezu vollständig als Hexaphenyläthan in Lösung ist.

Mit Hilfe eines von K. Drucker in Leipzig konstruierten neuen Apparats für die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode, der sich zur Ausführung des Versuchs (unter Ausschluss von Luft) besonders gut eignet, und der auch viel besser funktioniert als alle früheren derartigen Apparate, bestimmte ich nun das Molekulargewicht des „Triphenylmethyls“ in seiner siedenden Benzollösung.

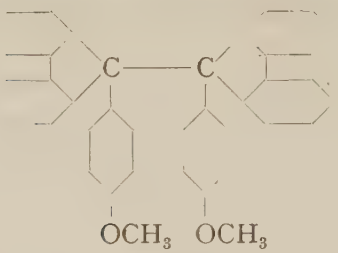
Ich erhielt dabei als Resultat von 4 Versuchen Werte, welche zeigen, dass bei Konzentrationen von 1,42 bis 2,5 % und bei Siedetemp. des Benzols zwischen 33,33 und 52,8 % des gelösten „Triphenylmethyls“ als wahres, monomolekulares Triphenylmethyl sich in Lösung befinden.

g Substanz	g Benzol	° Depression	M	daraus ber. % = Gehalt an monomolek. Sbst.
0,4242	17,85	0,188	318	52,8
0,4473	17,55	0,188	342	42,12
0,2276	15,92	0,100	360	35,0
0,3545	17,07	0,140	373	33,33

Für Benzol bestimmte Siedepunktskonstante des Apparats: 25,2.

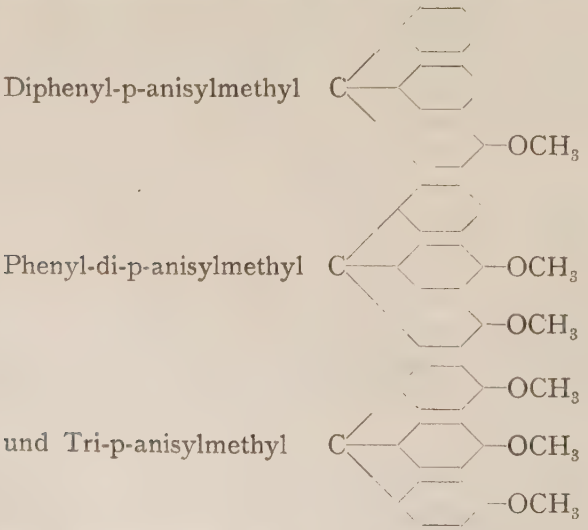
Diesem experimentellen Befund entspricht auch der Umstand, dass die siedende benzolische Lösung trotz der starken Verdünnung ungemein stark gelbbraun gefärbt war.

Dibiphenylen-di-p-anisyläthan.



Gelegentlich seiner Untersuchungen[1]) über die Carbinolverbindungen hat v. Baeyer die interessante Beobachtung gemacht, dass die Basizität des Triphenylcarbinols mit Einführung von Methoxyl-Gruppen erheblich gesteigert wird und zwar in der Weise, dass mit der Anzahl der eingeführten Methoxyl-Gruppen die Basizität nicht im einfachen Verhältnis der eingeführten Methoxyl-Gruppe steigt, sondern im Verhältnis der Potenzen dieser Anzahl.

Da es grosses Interesse geboten hätte, eine ähnliche Beziehung bei den Methoxyl-Derivaten des Triphenylmethyls in Bezug auf den Dissoziationszustand festzustellen, wurden zahlreiche Versuche ausgeführt, die drei Verbindungen:



zu isolieren. Alle diesbezüglichen Versuche waren aber vergeblich d. h. es lieferten die Chlormethane dieser Reihe mit Kupferpulver wohl Lösungen, die zweifellos freie Methyle enthielten.

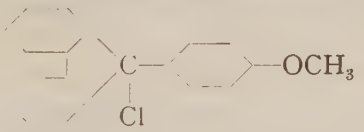
[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 1189, 3015 — Ztsch. f. angew. Ch. 19, 1288.

Diese Methyle erwiesen sich aber als so wenig kristallisationsfähig und gleichzeitig trotz vollkommenen Abschlusses der Luft so unbeständig, dass ihre Isolierung nicht durchgeführt werden konnte.

Das einzige methoxylierte Methyl, dessen Darstellung gelang, war das Biphenylen-p-anisylmethyl (bezw. Dibiphenylen-di-p-anisyläthan.) Da die Dissoziationsverhältnisse bei den Verbindungen, welche an Stelle von zwei Phenylresten eine Biphenylengruppe enthalten, aber ganz andere sind, als bei den eigentlichen Triarylmethylen (vergl. Schlenk und Herzenstein Ber. d. D. Chem. Ges. 43, 1753, Annalen d. Ch. 372, 21), so lässt sich aus dem Dissoziationsgrad der von mir dargestellten Verbindung und seiner Abhängigkeit von der Basizität des zu Grunde liegenden Carbinols nichts ziehen.

Das experimentelle Ergebnis meiner diesbezüglichen Arbeit teile ich im Folgenden gleichwohl mit, da bis jetzt die Zahl der in reinem Zustand isolierten Triarylmethyle bezw. -äthane noch recht gering ist.

Biphenylen-p-anisylchlormethan.



Die Darstellung des für meine Versuche notwendigen Biphenylen-p-anisylchlormethans geschah in Anlehnung an die Vorschrift, welche Ullmann Ber. d. D. Chem. Ges. 37, 73 für die Darstellung des Biphenylenphenylchlormethans gegeben hat.

4 g aktiviertes Magnesium wurden in eine Lösung von 28 g p-Jodanisol in 80 ccm abs. Äther eingetragen und nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler nach und nach mit 12 g feingepulvertem Fluorenon versetzt. Dabei war deutliche Reaktion zu bemerken und die Mischung nahm eine grünliche Farbe an. Beim weiteren Erhitzen schied sich allmählich eine graugrüne Magnesiumverbindung aus; sie wurde auf einem Stoff-Filter abgesaugt und mit warmer verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Dann wurde in Äther aufgenommen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Da das in der Ätherlösung befindliche Carbinol nicht leicht kristallisieren wollte und es auch auf seine Isolierung weniger ankam, wurde die Lösung gleich weiter auf Chlorid verarbeitet. Das geschah in der Weise, dass die ätherische Lösung

mit Eiswasser gekühlt und dann mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde. Sie färbte sich dabei tief dunkelbraun und schied das gesuchte Chlormethan in Form glänzender, weisser Nadeln ab. Dieselben wurden aus Benzol oder Ligroin umkristallisiert. Zu Bündeln vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 149—151°.

0,2598 g Sbst.: 0,7445 g CO_2, 0,1136 g H_2O.
0,2742 g Sbst.: 8,9 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{20}H_{15}OCl$ ber. C 78,29 H 4,93 Cl 11,56
gef. „ 78,15 „ 4,89 „ 11,50.

Die Chlorbestimmung wurde so vorgenommen, dass durch Kochen mit überschüssigem Natriumalkoholat das Chlorid zersetzt, die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt, salpetersauer gemacht und nach der Volhard'schen Methode titriert wurde.

Das anfangs farblose Chlorid nimmt beim Aufbewahren bald einen Stich ins Gelbliche an; auch seine Lösungen in Benzol oder Ligroin färben sich beim Kochen dauernd gelb und besitzen blaue Fluoreszenz. Mit Phenol zusammengeschmolzen tritt eine so vergängliche Violettfärbung auf, dass sie leicht der Beobachtung entgehen kann; zugleich entweicht aus der Schmelze freier Chlorwasserstoff.

Wasserfreies Zinntetrachlorid gibt ein kristallisiertes blauviolettes Doppelsalz, das sich an feuchter Luft bald zu einer bräunlichen Masse zersetzt. Schwefelsäure-Eisessig wird von der Substanz schön karmoisinrot gefärbt.

Merkwürdig verhält sich das Chlorid gegen konzentrierte Überchlorsäure vom Siedepunkt 131°. 1 g Chlorid wurden in 3,5 ccm Benzol gelöst und 1 ccm konzentrierte Überchlorsäure eingerührt; auf diese Weise entsteht zunächst eine missfarbige, braune Emulsion, die sich erst nach mehrstündigem Stehen an der Luft in ein Haufwerk langer Nadeln vom Aussehen der Fuchsinkristalle verwandelt, während langsam Chlorwasserstoff entweicht. Sie werden dann auf porösem Ton abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Analyse des Perchlorats: 0,0788 g Sbst. gaben an 50 ccm Wasser so viel Säure ab, als 1,8 ccm $^1/_{10}$ n-Kalilauge entsprechen.

$[C_{20}H_{15}.ClO_4]C_6H_6$ Ber. Cl 7,90 Gef. 8,09 Cl.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 130°; beim trockenen Erhitzen des Perchlorats im Röhrchen tritt leichte Verpuffung ein unter Feuererscheinung.

Biphenylen-p-anisylmethyl bezw. Dibiphenylen-di-p-anisyläthan.

Das beschriebene Chlorid wurde in folgender Weise auf das Biphenylen-p-anisylmethyl bezw. Dibiphenylen-di-p-anisyläthan verarbeitet:

2 g Chlorid wurden mit 6 g Kupferbronze in 40 ccm Benzol eine Stunde lang unter Luftabschluss in der von J. Schmidlin Ber. d. D. Chem. Ges. 41, 423 zur Darstellung von Triphenylmethyl empfohlenen Apparatur gekocht, wobei durch beständiges Überleiten von Kohlensäure der Luftsauerstoff ferngehalten wurde. Die Flüssigkeit färbte sich dabei hellbraun und zeigte schwache Fluoreszenz. Die Lösung wurde heiss filtriert und unter Kohlendioxyd-Atmosphäre durch Einstellen des Kölbchens in Eiswasser abgekühlt. Gleichzeitig mit dem Benzol kristallisierte das Reaktionsprodukt in fein-kristallinischer, pulveriger Form aus. Da es, wenn es einmal zur Kristallisation gebracht ist, mit Benzol nur sehr langsam in Lösung geht, konnte es nach dem Wiederauftauen des Benzols ohne grosse Verluste abfiltriert werden. Durch wiederholtes Ausziehen des Kupferschlammes mit siedendem Benzol unter Kohlensäure lässt sich die Ausbeute wesentlich verbessern. Da das kristallisierte Produkt sich an der Luft vollständig unveränderlich zeigte, so wurde es ohne besondere Vorsichtsmassregeln im Vacuumexsikkator getrocknet. Die so erhaltene Substanz erwies sich ohne weitere Reinigung als reines Dibiphenylen-di-p-anisyläthan.

0,1303 g Sbst.: 0,4214 g CO_2, 0,0701 g H_2O.

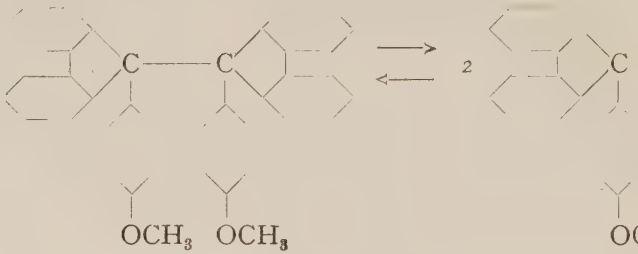
$C_{40}H_{30}O_2$: ber. C 88,52 H 5,57
gef. „ 88,20 „ 6,01.

Die Verbindung schmilzt im offenen Röhrchen erhitzt, je nach Weite des Röhrchens und Schnelligkeit des Erwärmens zwischen 170 und 190° und wird dabei durch den Luftsauerstoff zersetzt, was deutlich an dem von oben herab stattfindenden Bräunen und Schmelzen der Substanz zu erkennen ist. Sie gleicht darin vollkommen den hochphenylierten Äthanen z. B. Gombergs Pentaphenyläthan Ber. d. D. Chem. Ges. 39, 1468 (und Tschitschibabin ebenda 40, 367). Im geschlossenen Schmelzpunktsröhrchen unter Kohlensäure besitzt sie den viel höheren Schmelzpunkt von 227—230° (unter Braunfärbung).

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Dibiphenylen-di-anisyläthan nur wenig löslich. Erhitzt man die Lösungen der

Substanz, was man natürlich auch zur Vermeidung von Oxydation durch den Luftsauerstoff in einer Kohlensäureatmosphäre vornehmen muss, so färben sie sich je nach Höhe des Siedepunktes des Lösungsmittels mehr oder weniger stark braun. Beim Erkalten geht diese Färbung nahezu vollständig wieder zurück. Besonders deutlich lässt sich das Auftreten von Farbe in der Hitze und Wiederentfärbung beim Erkalten beobachten, wenn Xylol oder Anisol als Lösungsmittel dient. Die warmen Lösungen zeigen im Spektroskop zwei charakteristische Absorptionsstreifen in Grün und Blau.

Die Färbung der heissen Lösung rührt natürlich zweifellos von der teilweisen Dissoziation des substituierten Äthans in das entsprechende Methyl her:



Bemerkenswert ist, dass bei diesem Methyl die Färbung von derjenigen des Carbinols in Eisessig-Schwefelsäure sich wesentlich unterscheidet. Die gleiche Beobachtung haben Schlenk und Herzenstein Annalen d. Chem. 372, 23 bei der Vergleichung der Farbe des Biphenylenbiphenylmethyls und des entsprechenden Carbinols in Eisessig-Schwefelsäure bereits gemacht. Die Lösung dieses Methyls ist ebenfalls rotbraun, diejenige des Carbinols dagegen tiefblau. Daraus ergibt sich, dass die von Schlenk und Weickel an den Biphenylsubstitutionsprodukten des Triphenylmethyls beobachtete Identität der Färbung der Methyle und Carbinolsalze wohl eine zufällige ist und bestimmte theoretische Schlüsse nicht erlaubt.

Biphenylen-p-anisylmethylsuperoxyd.

An der Luft hält sich das Dibiphenylen-di-anisyläthan in trockenem Zustand vollkommen unverändert. Die Lösungen absorbieren dagegen langsam Sauerstoff unter Bildung von einem Superoxyd.

Lässt man eine benzolische Lösung an der Luft verdunsten, so färbt sie sich weinrot und scheidet auf dem Boden des Gefässes schöne, farblose Kristalle von reinem Biphenylenanisylmethylperoxyd aus. Schief abgeschnittene Prismen (aus Benzol.) Schmelzpunkt 192° unter Rotfärbung.

0,1736 g Sbst.: 0,5286 g CO_2, 0,0834 g H_2O.

$C_{40}H_{30}O_4$ ber. C 83,62 H 5,26

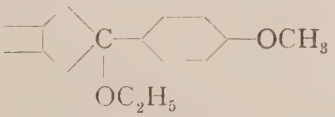
gef. „ 83,04 „ 5,37.

Nach Allem gleicht das Dibiphenylen-di-anisyläthan in seinen Eigenschaften, speziell im Dissoziationsgrad, so sehr dem von Schlenk[1]) beschriebenen Dibiphenylendiphenyläthan, als man nur immer auf Grund der Konstitution vorhersagen konnte. Die Löslichkeit ist im allgemeinen von der Anisylverbindung etwas grösser, der Schmelzpunkt liegt niedriger.

Dibiphenylendiphenyläthan Smp. 254°
entspr. Superoxyd Smp. 193°.

Dibiphenylendianisyläthan Smp. 227—230°
entspr. Superoxyd Smp. 192°.

Biphenylen-p-anisylcarbinol-äthyläther.



Der Äthyläther des Biphenylen-p-anisylcarbinols entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn das Chlorid mit überschüssigem Natriumalkoholat einige Zeit am Rückflusskühler gekocht wird. Beim vorsichtigen Ausspritzen mit Wasser fällt er als weisse, verfilzte Kristallmasse aus. Schmelzpunkt 127°. Rhombische, glänzende Kristalle (aus Äther).

0,2114 g Sbst.: 0,6465 g CO_2, 0,1127 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,57 H 6,30

Gef. „ 83,40 „ 5,96.

---

[1]) l. c

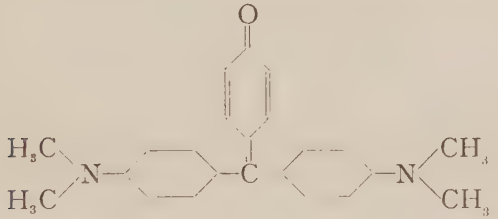
II. Teil:

Ein Beitrag zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe.

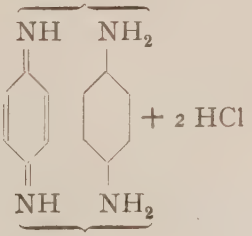
Einleitung.

Die grosse Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe zerfällt ihrer Natur nach in zwei Gruppen: in die sogenannten basischen Triphenylmethanfarbstoffe (Anilinfarbstoffe) und in die sogenannten sauren Triphenylmethanfarbstoffe (Phenolfarbstoffe.) Die Bezeichnung als basische und saure Triphenylmethanfarbstoffe ist eigentlich nicht exakt, da es sich in beiden Fällen um neutrale Verbindungen, um Salze handelt: die basischen Farbstoffe sind Säuresalze von Farbbasen, die sauren Farbstoffe Metallsalze von Farbstoffsäuren mit Phenolcharakter.

Das von Schlenk [1]) dargestellte Tetramethyldiaminofuchson

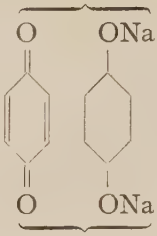


ist der erste untersuchte Triphenylmethanfarbstoff, der kein Salz darstellt. Während die Anilinfarbstoffe Analoga sind der chinhydronartigen, teilchinoiden Salze vom Typus

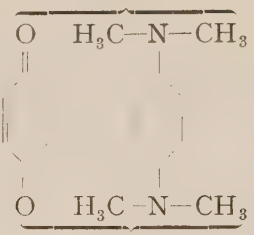


[1]) Annalen d. Ch. 368, 294.

entsprechen die Phenolfarbstoffe den Metallverbindungen des gewöhnlichen Chinhydrons:

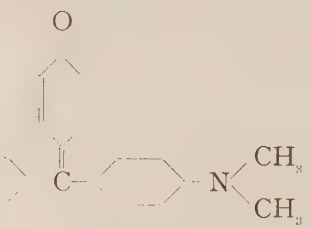


Zwischen den beiden oben angeführten Typen chinhydronartiger Verbindungen steht eine Reihe von chinhydronartigen Verbindungen, die von Schlenk und Knorr[1]) eingehend untersucht und als Chinondiamine bezeichnet wurden. Diese Chinondiamine entsprechen dem Schema



und ihnen ist das oben erwähnte Tetramethyldiaminofuchson an die Seite zu stellen. In Ergänzung der von Schlenk ausgeführten Untersuchung über das Tetramethyldiaminofuchson habe ich Versuche angestellt, andere Verbindungen dieser neuen Triphenylmethanfarbstoffe darzustellen, worüber im Folgenden berichtet wird.

p-Dimethylaminofuchson.

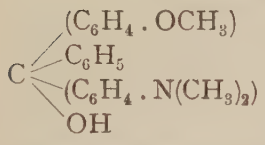


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde derselbe Weg eingeschlagen, der zum Tetramethyldiaminofuchson führte. Aus

[1]) l. c. 281.

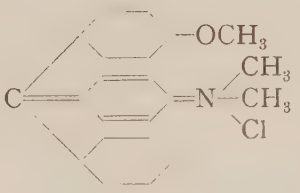
p-Dimethylaminobenzophenon[1]) und p-Jodanisol wurde das p-Anisyl-p,-dimethylaminotriphenylcarbinol nach der Grignard'schen Methode gewonnen und dieses dann verseift und mit Alkali in das Fuchson übergeführt.

p-Anisyl-p,-dimethylaminotriphenylcarbinol.



16 g p-Jodanisol in 60 ccm absolutem Äther wurden mit 3.6 g schwach aktiviertem Magnesiumpulver in Reaktion gebracht. Nachdem das Metall zum grössten Teil verschwunden war, wurde zur erkalteten Lösung nach und nach 16 g fein gepulvertes Dimethylaminobenzophenon zugefügt, wobei die Flüssigkeit eine intensiv gelbrote Farbe annahm. Es wurde dann noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und die Reaktionsflüssigkeit über Nacht unter Ausschluss von Feuchtigkeit stehen gelassen. Dann wurde der Äther verdampft, der tief dunkelrote, metallisch glänzende Rückstand mit Eiswasser und Essigsäure behandelt und das in roten Klumpen sich abscheidende Rohprodukt abfiltriert.

Der Reinigung dieser Substanz stellten sich grosse Schwierigkeiten in den Weg. Aus der Lösung in sehr verdünnter Salzsäure liess sich zwar durch Aussalzen mit Kochsalzlösung der rote Farbstoff



niederschlagen. Er entstand aber auf diesem Wege nicht in kristallisierter Form, sondern als sehr feines amorphes Pulver, das keine Gewähr für die Reinheit der Substanz bot. Ich versuchte deshalb die Isolierung des reinen Carbinols, indem ich die verdünnte salzsaure, dunkelrote wässerige Lösung der Substanz mit Äther überschichtete und dann alkalisch machte. Bei vorsichtigem Umschütteln ging ein Teil der Substanz mit schwach-gelber Farbe

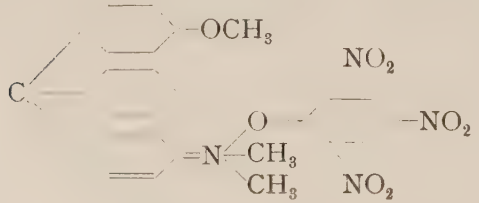
[1]) Friedländer I, 44.

in den Äther über. Nach dem Trocknen und Eindunsten hinterliess der Äther dann einen bräunlich-roten Sirup, der auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen war. In allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln war das so erhaltene, nicht ganz reine Carbinol nicht ganz leicht löslich.

Auch die Salze, die ich aus diesem Carbinol darzustellen versuchte, zeigten alle sehr geringes Kristallisationsvermögen. Analysenrein konnte ich nur ein Pikrat und ein Chloroplatinat erhalten. Das Pikrat wurde in der Weise dargestellt, dass zur alkoholischen Lösung des Carbinols eine alkoholische Pikrinsäurelösung gesetzt wurde; es färbte sich die Flüssigkeit tief dunkelrot und bei langsamem Erkalten schied sich die Pikrinsäureverbindung in harten Krusten ab, die nach dem Abfiltrieren und Verreiben ein braunrotes Pulver mit messinggelbem Strich ergaben. Zur Analyse wurde diese Substanz aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert; sie schmilzt bei 125—127°, nachdem sie schon von 120° ab zusammengesintert ist.

Analyse des p-Anisyl-p,-dimethylaminocarbinolpikrats:

0,1672 g Subst.: 0,3788 g CO_2, 0,0699 g H_2O
0,2002 g » : 18,9 ccm N (18°, 717 mm)
$C_{28}H_{24}N_4O_8$ ber. C 61,75 H 4,44 N 10,30
gef. „ 61,78 „ 4,64 „ 10,41

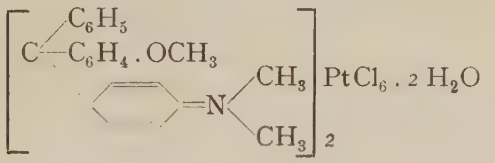


Das Chloroplatinat wurde in der Weise erhalten, dass die alkoholische Lösung des unreinen Carbinols mit etwas Salzsäure angesäuert und mit einer unzureichenden Menge Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure versetzt wurde. Es fiel dann das Salz als dunkelrotes Pulver aus, das zwar amorph, aber nach dem Resultat der Analyse doch rein war.

Analyse des Chloroplatinats:

I. 0,1649 g Sbst.: 0,2959 g CO_2, 0,0681 g H_2O — 0,2720 g Sbst.: 7,4 ccm N (19°, 707 mm) — 0,1384 g Sbst.: 0,0254 g Pt — 0,1663 g Sbst.: 0,0300 g Pt — II 0,1393 g Sbst.: 0,2487 g CO_2, 0,0607 g H_2O — 0,1520 g Sbst. 0,0278 g Pt.

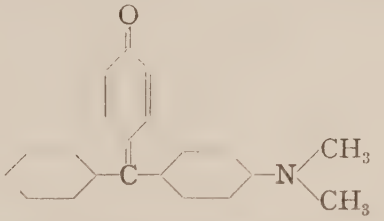
$C_{44}H_{48}O_4N_2\ PtCl_6$ ber. C 49,08, H 4,49 N 2,60 Pt. 18,10.
gef. I „ 48,93 „ 4,61 „ 2,95 „ 18,35; 18,03.
„ II „ 48,69 „ 4,87 — „ 18,28.



Verseifung der Methoxylverbindung.

Zur Verseifung der Methoxylgruppe wurde das unreine Carbinol in einem Eisessig-Schwefelsäuregemisch (3 Teile Eisessig auf 1 Teil 60% Schwefelsäure) gelöst und 15 Stunden lang am Rückflusskühler damit gekocht. Beim vorsichtigen Übersättigen der Lösung mit verdünnter Natronlauge schieden sich dann voluminöse rotviolette Flocken aus, während die Flüssigkeit farblos wurde. Die Substanz wurde zuerst durch Dekantieren mit Wasser, dann noch auf dem Filter gewaschen.

Die so erhaltene Substanz stellte nach dem Trocknen ein blauviolettes Pulver dar, das beim Reiben Metallglanz annahm. Sie ist zweifellos als Dimethylaminofuchson:



anzusprechen, wenn es auch nicht gelang, sie in ganz reinem Zustand zu erhalten, da ihr jede Kristallisationsfähigkeit zu fehlen scheint. Am besten gelang noch die Reinigung durch Fällen der konzentrierten benzolischen Lösung der Substanz mittelst Gasolin, wobei sich der Körper als amorphes, gut filtrierendes violettes Pulver ausschied, das bei 120° schmolz.

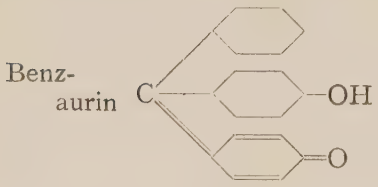
0,1780 g Sbst.: 0,5344 g CO_2, 0,1089 g H_2O — 0,1947 g Sbst.: 7,15 ccm N (20°, 727 mm)

$C_{21}H_{19}ON$ ber. C 83,72 H 6,36 N 4,65
gef. „ 81,88 „ 6,84 „ 4,08.

Wie das Tetramethyldiaminofuchson geht das Dimethylaminofuchson je nach der Natur des Lösungsmittels mit verschiedenen Farben in Lösung. Intensiv rotgelb sind die Lösungen in Äther, Benzol, Xylol, Gasolin und Chloroform, leuchtend blaustichig rot die Lösung in Alkohol und Aceton.

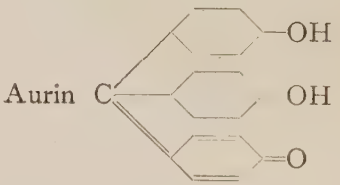
Bemerkenswert ist, dass die alkoholische Lösung dieses Fuchsons blaustichiger gefärbt ist als die entsprechende Lösung des Tetramethyldiaminofuchsons. Wir begegnen also auch hier wieder der in der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe wiederholt zu beobachtenden Erscheinung, dass mono-p-substituierte Fuchsonderivate tiefer gefärbt sind als di-p-substituierte.

Monosubstituiert

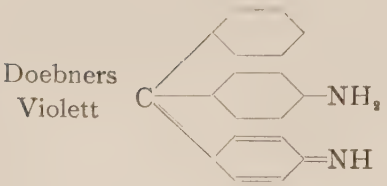


violett

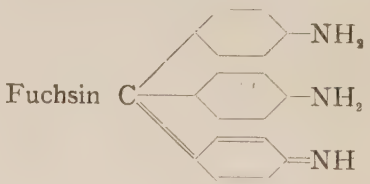
Disubstituiert



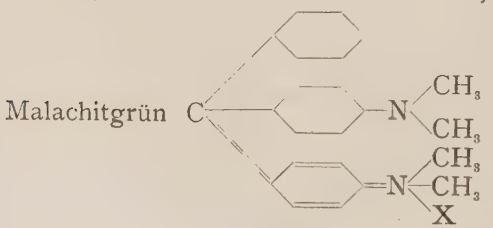
rot



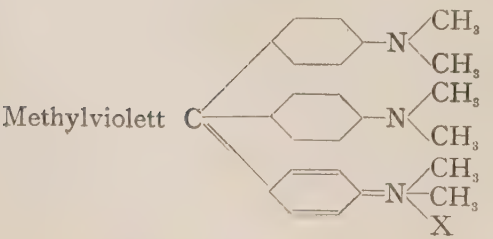
violett



rot

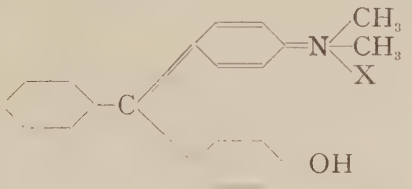


blaugrün



Wie das Tetramethyldiaminofuchson ist auch das Dimethylaminofuchson in der alkoholischen Lösung durch zwei scharfe Absorptionsbanden charakterisiert.

Als Base verbindet sich das Fuchson mit Säuren unter Bildung von Salzen des folgenden Typus:



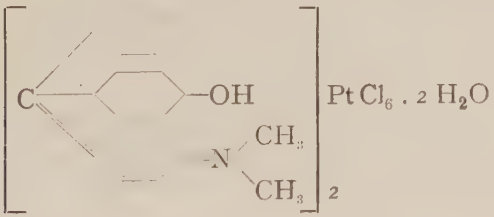
Diese Salze, deren Reindarstellung ich versuchte, besassen alle kein Kristallisationsvermögen.

In reiner Form liess sich das Platinchlorid-Doppelsalz darstellen aus der alkoholisch-ätherischen Lösung des Fuchsons. Ich erhielt es als ein braunrotes Pulver, das sich mit gleicher Farbe in Nitrobenzol löste. Schmelzpunkt 154°.

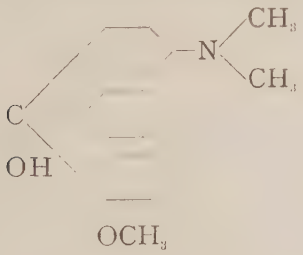
Analyse der Platinverbindung:

0,1669 g Sbst.: 0,2958 g CO_2, 0,0684 g H_2O — 0,1620 g Sbst.: 4,9 ccm N (15°, 717 mm) — 0,2156 g Sbst.: 0,0410 g Pt.

$C_{42}H_{44}N_2O_4Cl_6Pt$ ber. C 48,13 H 4,20 N 2,73 Pt 18,61
gef. „ 48,33 „ 4,58 „ 3,40 „ 19,01.



o-Anisyl-p,-dimethylaminotriphenylcarbinol.



Die Darstellung dieser Verbindung gelang leicht nach der Grignard'schen Methode durch Einwirkung der Magnesium-Ätherverbindung des o-Jodanisols auf Dimethylaminobenzophenon.

Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser erhält man ein körniges braunes Pulver. Durch Extraktion mit Äther lässt sich eine wesentliche Reinigung der Substanz erzielen, indem die Hauptverunreinigung ungelöst zurückbleibt. Durch Umkristallisieren (unter Zusatz von Tierkohle) erhält man schliesslich das Carbinol farblos und gut kristallisiert. Schmelzpunkt 156°. Das Analysenmaterial wurde über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet.

Analyse: 0,2127 g Sbst.: 0,6196 g CO_2, 0,1363 g H_2O.
0,2945 g „ : 12,0 ccm N (17° 703 mm)

$C_{22}H_{23}O_2N$: ber. C 79,28 H 6,95 N 4,20
gef. „ 79,44 „ 7,16 „ 4,40.

Die alkoholische Lösung des Carbinols färbt sich auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren gelbrot.

Mit Platinchlorid fällt ein ziegelroter Niederschlag aus, der aus lauwarmem Sprit umkristallisiert werden kann. Nadeln.

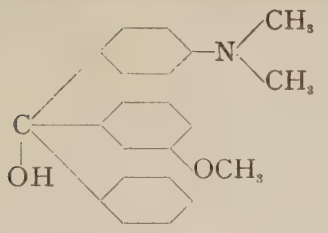
Analyse des Platinsalzes: 0,2340 g Sbst.: 0,0461 g Pt.
$[C_{22}H_{22}ON]_2PtCl_6$. ber. Pt 18,75; gef. Pt.: 18,97.

In der Absicht, zum Dimethylamino-o-fuchson zu gelangen, versuchte ich, die Methoxylgruppe der Verbindung zu verseifen. Dieses erwies sich aber auf jede Weise als unausführbar. Beim Versuch, mittelst Eisessig-Schwefelsäuregemisch die Verbindung in analoger Weise zu verseifen, wie die entsprechende p-Methoxyverbindung (s. o.), konnte überhaupt keine Einwirkung konstatiert werden.

Längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure führte zur vollkommenen Aufspaltung des Moleküls. In den Reaktionsprodukten liess sich Dimethylanilin und Phenol nachweisen. Auch die von Stoermer Ber. d. D. Chem. Ges. 41, 321 empfohlene Methode versagte.

5 g Carbinol wurden nach der Vorschrift von Stoermer in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm wässeriger Bromwasserstofflösung (45%) versetzt. Nach zweistündigem Kochen erwies sich die Substanz als nahezu vollkommen unverändert.

m-Anisyl-p,-dimethylaminotriphenylcarbinol.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde derselbe Weg eingeschlagen wie bei der Darstellung der im Vorausgehenden beschriebenen Carbinole, indem die Magnesium-Äther-Verbindung von m-Jodanisol mit Dimethylaminobenzophenon in Reaktion gebracht wurde.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser und Essigsäure zersetzt und das Carbinol mit Äther aus der Flüssigkeit ausgezogen. Auch diese Verbindung scheint nur schlechtes Kristallisationsvermögen zu besitzen, da sie aus ihrer Lösung nur in Form flockiger amorpher Niederschläge erhalten werden konnte. Auch die Salze, die sich von dem Carbinol ableiten (Oxalat, Pikrat, Chlorid, Chloroplatinat) waren nicht zum Krystallisieren zu bringen und neigten sehr zum Verschmieren. Sie zeigten in alkoholischer Lösung nicht besonders intensive rotgelbe Farbe. Am leichtesten liess sich noch das Chloroplatinat in verhältnismässig reinem Zustand erhalten; es schied sich aus der alkoholischen, säurehaltigen Lösung des Carbinols auf Zusatz von Platinchloridlösung als leuchtend rotes amorphes Produkt aus.

Die Platinbestimmung ergab folgenden Wert:

0,1990 g Sbst.: 0,0368 g Pt. — 0,2013 g Sbst.: 5,3 ccm N (19°, 716 mm)

$C_{44}H_{46}O_3N_2PtCl_6$ ber. Pt 18,43 N 2,64
gef. „ 18,49 „ 2,89.

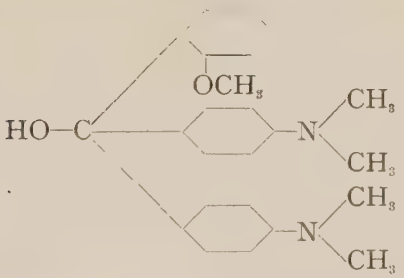
Zur Analyse wurde im Vacuum zwischen 80 und 90° getrocknet. Nur in einem Fall wurde durch Einengen einer alkoholischen Lösung des Platinsalzes die Substanz kristallinisch in Form einer braunroten, körnigen Fällung erhalten, die aus mikroskopischen, konzentrisch gruppierten Nadeln bestand. Der Analyse nach stellt diese Verbindung das wasserfreie Salz dar.

0,2140 g Sbst.: 0,0403 g Pt.

$C_{44}H_{44}O_2N_2PtCl_6$: ber. Pt. 18,76 gef. 18,85.

Von den Triphenylmethanfarbstoffen, die durch Kombination von o- bezw. m-Jodanisol mit dem Michler'schen Keton zu erhalten sind, war zu erwarten, dass sie ähnliche Eigenschaften aufweisen wie das um eine Methoxylgruppe ärmere Bittermandelölgrün. Wie es aus dem Folgenden hervorgeht, ist das auch tatsächlich der Fall. Als Substitutionsprodukte des Malachitgrüns besitzen die Farbsalze in Lösung blaugrüne Farbe, die bei der o- und m-Stellung der Methoxylgruppe in der Nüance sich nicht nennenswert unterscheidet.

o-Anisyltetramethyl-p_1p_2-diaminotriphenylcarbinol.



Die Darstellung des Körpers wurde nach der Grignard-schen Methode aus o-Jodanisol und Michler'schem Keton ausgeführt.

Nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser und Essigsäure wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Rückstand, der beim Abdampfen des Äthers verblieb, liess sich aus Ligroin umkristallisieren. Es wurde so das Carbinol in farblosen, an den Endflächen abgerundeten Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 185°.

Die Analyse ergab:

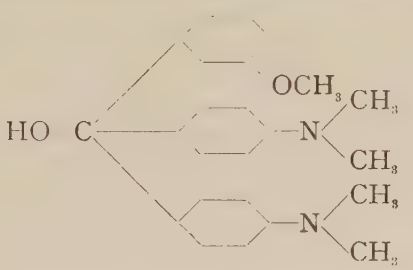
0,1437 g Sbst.: 0,4042 g CO_2, 0,0992 g H_2O
0,1285 g „ : 8,7 ccm N (17° 721 mm)

$C_{24}H_{28}O_2N_2$	ber.	C 76,59	H 7,50	N 7,45
	gef.	„ 76,71	„ 7,72	„ 7,54.

Das Carbinol ist leicht löslich in Äther und Benzol, besonders in der Wärme. Mit Säuren gibt das Carbinol intensiv blaugrüne Lösungen. Von den Salzen wurde das moosgrüne Oxalat kristallinisch erhalten.

Die Verseifung der Methoxylgruppe gelang in diesem Fall ebensowenig wie bei dem analog zusammengesetzten o-Anisyl-p-dimethylaminotriphenylcarbinol.

m-Anisyltetramethyl-p_1p_2-diaminotriphenylcarbinol.



Die Darstellung dieser Verbindung wurde aus m-Jodanisol und Michler'schem Keton in der bekannten Weise ausgeführt.

Zur Darstellung des m-Jodanisols diente der von Baeyer und Villiger Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 3013 eingeschlagene, mühsame Weg vom m-Nitranilin über die Diazoverbindung zum m-Nitrophenol, von diesem über m-Nitroanisol zum m-Anisidin und endlich wieder über die Diazoverbindung zum m-Jodanisol. Wie das m-Anisyl-p,-dimethylaminotriphenylcarbinol so besass auch diese Verbindung nicht die Fähigkeit, zu kristallisieren. Ebensowenig waren die entsprechenden Farbsalze kristallisiert zu erhalten. Platinchlorid fällt aus der ätherischen Lösung des Carbinols ein olivgrünes Pulver, das bei 170° schmolz. Der Analyse zufolge enthält das Salz auf 1 Molekül Carbinol 1 Molekül Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure.

Analyse der im Vacuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz:

0,1058 g Sbst.: 0,0264 Pt

$C_{24}H_{30}O_2N_2Cl_6Pt$ ber.: Pt 24,80

gef.: „ 24,95.

Inhaltsübersicht.

I. Teil. Zur Kenntnis des Triphenylmethyls. Seite

Einleitung 9
Triphenylnitrosomethan 10
Direkte Anlagerung von Stickoxyd an Triphenylmethyl . . 10
a) Oxydationsversuch mit Silberoxyd 16
b) Oxydation mit Chlor 16
Verhalten des Triphenylnitrosomethans gegen Phenylhydrazin . 17
Anlagerung von Nitrosylchlorid an Triphenylmethyl . . 18
Verhalten des Triphenylnitrosomethans gegen Reduktion . . 20
Dibiphenylendiphenyläthan und Stickoxyd 20
Triphenylnitromethan und Triphenylmethylnitrit 21
Versuche, das Triphenylnitromethan zn reduzieren . . . 27
Triphenylmethyl und flüssiges Stickdioxyd 28
Biphenylenphenylmethyl und Stickdioxyd 29
Reduktion des Körpers vom Schmelzpunkt 131—132° . . 30
Einwirkung von Biphenylenphenylchlormethan auf Silbernitrit . 31
Über die Natriumverbindung des Triphenylcarbinols 32
Versuche zur Darstellung des Triphenylmethyloxyds 33
Verhalten des Triphenylmethyls gegen Wasser 35
Über das Verhalten von Triphenylmethyl gegen nasz. Wasserstoff . 36
Über den Lösungszustand von „Triphenylmethyl“ 37
Dibiphenylen-di-p-anisyläthan 40
Biphenylen-p-anisylchlormethan 41
Biphenylen-p-anisylmethyl 43
Biphenylen-p-anisylmethylsuperoxyd 44
Biphenylen-p-anisylcarbinoläthyläther 45

II. Teil. Ein Beitrag zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe.

Einleitung 49
p-Dimethylaminofuchson 50
p-Anisyl-p_1-dimethylaminotriphenylcarbinol 51
Verseifung der Methoxylverbindung 53
o-Anisyl-p_1-dimethylaminotriphenylcarbinol 55
m-Anisyl-p_1-dimethylaminotriphenylcarbinol 57
o-Anisyltetramethyl-p_1p_2-diaminotriphenylcarbinol 58
m-Anisyltetramethyl-p_1p_2-diaminotriphenylcarbinol 59

Lebenslauf.

Ich, Leopold Mair, katholischer Konfession, bin am 25. November 1885 als Sohn des Kaufmanns Kuno Mair zu München geboren, wo ich zuerst 5 Jahre die Volksschule und dann das Ludwigsgymnasium besuchte, welches ich im Jahre 1905 absolvierte. Im Herbst desselben Jahres wurde ich an der Universität München immatrikuliert und widmete mich dort dem Studium der Chemie. Im Januar 1908 bestand ich das Verbandsexamen. Seit Sommer 1908 war ich als Assistent in der analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums des Staates tätig.